ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHOEFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, V. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, V. HALBAN-FRANKFURT A. M., HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, V. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEERWEIN-KÖNIGSBERG, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

148. BAND, 6. HEFT

MIT 24 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

N. Riehl und *H. Käding*, Über die Verteilungsgesetze bei der fraktionierten Kristallisation von Radiumsalzen. (Eingegangen am 12. 6. 30.)

A. Smits, Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. I. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 6. 30.)

Gerhard Schmid, Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. II. (Eingegangen am 16. 6. 30.)

F. Volbert, Über die Absorption des Silberions im kurzwelligen Ultraviolett. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Die magnetischen Umwandlungen des regulären Ferrioxyds.

Von

H. Sachse und R. Haase.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 30.)

Das reguläre, ferromagnetische Fe_2O_3 ist bei allen Temperaturen instabil. Die Suszeptibilität eines 1925 hergestellten Produkts fiel im Laufe der ersten 4 Jahre um 60% ihres Anfangswertes. Gleichzeitig ist die Umwandlungsfähigkeit bei höheren Temperaturen auf das 600fache gestiegen. Durch isotherme Umwandlungskurven wurden die Halbwertszeiten des Verlusts der Magnetisierbarkeit für alte und junge Substanz ermittelt. Die Beziehungen zwischen Ferromagnetismus und Gitterbau sind auf Grund der HEISENBERGschen Theorie erklärbar.

Im Jahre 1925 fand der eine von uns bei gelegentlichen Vergleichsaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER, dass ein aus Fe_3O_4 hergestelltes Fe_2O_3 regulär und vom gleichen Typus war wie das Ausgangsprodukt. Da sich dieses Fe_2O_3 ausserdem als stark ferromagnetisch erwies, konnte kein Zweifel bestehen, dass es sich hierbei nur um eine weitere Anomalie handelte, deren mehrere bereits seit längerer Zeit an Fe_2O_3 bekannt waren.

Schon 1859 beobachtete ROBBINS [1863 auch MALAGUTI[1])], dass von zweiwertigem Eisen völlig freies Fe_2O_3 stark ferromagnetisch sein kann, dass es sich aber dann in Dichte und spezifischer Wärme von dem gewöhnlichen, trigonalen Fe_2O_3, dessen natürlicher Repräsentant der Hämatit ist, unterscheidet. Nach starkem Glühen verschwand dieses auffällige Verhalten. Nachdem dieser Beobachtung lange Zeit keine Beachtung geschenkt worden war, trat HILPERT[2]) 1909 mit einer ausführlichen Arbeit hervor. Das Prinzip sowohl seiner als auch der früheren Darstellungsmethoden war die Oxydation von ganz oder teilweise in Ferroform vorliegendem Eisen.

Im Anschluss an die erwähnten röntgenographischen Ergebnisse wurden damals durch einen von uns Versuche über die Geschwindigkeit der irreversiblen Umwandlung des ferromagnetischen Fe_2O_3 in das normale, paramagnetisch-trigonale bei verschiedenen Temperaturen angestellt und die dabei auftretenden exothermen Effekte untersucht. Zur gleichen Zeit fanden auch SOSMAN und POSSNJAK[3]) sowie

[1]) MALAGUTI, C. r. 55, 350. 1863. Ann. Chim. 69, 214. 1863. [2]) S. HILPERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2248. 1909. [3]) R. B. SOSMAN und E. POSSNJAK, J. Acad. Sci. Washington 15, 329. 1925.

O. BAUDISCH und L. A. WELO[1]), dass ferromagnetisches Fe_2O_3 regulär ist und bei 500° C langsam, bei 550° C in wenigen Minuten in die gewöhnliche, trigonale Form übergeht. Gleichzeitig wiesen BAUDISCH und WELO auf einige auffällige Eigenschaften dieses regulären Fe_2O_3 hin, so z. B. auf seinen Einfluss auf die Sauerstoffverhältnisse in der Umgebung der lebenden Zelle; sie lieferten damit ein interessantes Beispiel einer durch Gitterstrukturverhältnisse bedingten Biokatalyse.

Im Hinblick auf die Veröffentlichungen von BAUDISCH und WELO[2]) unterblieb eine Mitteilung über die im hiesigen Institut gemachten Beobachtungen. In den letzten Monaten wurde eine quantitative Untersuchung über die Umwandlungsgeschwindigkeit der nunmehr 4 Jahre alten Substanz ausgeführt. Dabei bestätigte sich die frühere Vermutung, dass auch bei tieferen Temperaturen als den damals untersuchten und auch bei Zimmertemperatur eine langsame Umwandlung des ferromagnetischen Fe_2O_3 in das paramagnetische vor sich gehen müsste, da es sich bei allen Temperaturen nur um das mehr oder minder schnelle Hinstreben nach der einzig stabilen Form, nämlich der des paramagnetischen Ferrioxyds, handeln konnte. Mit Rücksicht auf den nur halbquantitativen Charakter der damals ausgeführten Versuche war die Extrapolation der bei höheren Temperaturen gefundenen Halbwertszeiten auf tiefe Temperaturen recht unsicher und wurde daher unterlassen. Ein Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen zeigte aber deutlich, dass an dem Material im Laufe der letzten 4 Jahre Veränderungen vor sich gegangen waren. Diese Tatsache veranlasst uns, die an altem Fe_2O_3 gefundenen Ergebnisse mitzuteilen und sie den früher erhaltenen gegenüberzustellen. Wir haben jetzt unter den gleichen Bedingungen wie vor 4 Jahren ferromagnetisches Fe_2O_3 hergestellt und auch mit diesem jungen Oxyd Versuche im Gebiete der langsamen Umwandlung ausgeführt.

I. Experimentelle Grundlagen.

Zur Darstellung des ferromagnetischen Fe_2O_3 wurden nach LEFORT äquimolekulare Mengen von Ferriammonium- und Ferrosulfat vermischt und in heisse, überschüssige Natronlauge eingegossen. Das

---

[1]) O. BAUDISCH und L. A. WELO, Physic. Rev. **25**, 587. 1925. [2]) Inzwischen haben sich noch mehrere Bestätigungen für den regulären Charakter des Fe_2O_3 (ferromagn.) ergeben: BÖHM, Z. Krist. **68**, 570. 1928. FREBOLD und HESEMANN, Ctrblt. Min. (A), **1926**, 316.

entstandene hydrat. Fe_3O_4 wurde bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion mit heissem Wasser ausgewaschen. Beim Trocknen im Dampftrockenschrank oxydierte sich das Fe_3O_4 schon etwas. Nach gründlicher Zerkleinerung der entstandenen harten Brocken wurde nochmals ausgewaschen und dann die Oxydation des Materials bei 200° C zu Ende geführt. Das entstandene Fe_2O_3 wurde dann durch Müller-Gaze von der Maschenweite 0·01 mm gesiebt, damit bei der magnetischen Messung konstante Schüttvolumina erzielt werden konnten.

Das Messverfahren bestand darin, dass die in ein dünnwandiges, schwer schmelzbares Glasröhrchen mit konstantem Schüttvolumen eingefüllte Substanz in den inhomogenen Teil eines Magnetfeldes gebracht wurde. Das Röhrchen *R* war mit einem dünnen, 50 cm langen Platindraht an der Waagschale einer Waage befestigt, deren Empfindlichkeit 0·5 mg betrug. Durch Tarieren wurde die Anziehungskraft gemessen, die das Röhrchen beim Einschalten des Feldes erfuhr. Die bei dem Arbeiten im inhomogenen Feld unbedingt erforderliche genaue Reproduktion der Lage des Versuchskörpers war durch die Eigenart des Messverfahrens als Nullmethode mühelos gewährleistet. Die Einstellung der Waage musste natürlich bei möglichst kleiner Schwingungsamplitude erfolgen, wodurch die Empfindlichkeit der an sich leistungsfähigeren Waage auf den obengenannten Wert sank. Magnet und Waage behielten ihre Lage zueinander während aller Versuche bei. Es lag nahe, den Versuchskörper in der PASCALschen[1]) Art normal zu den Kraftlinien in den inhomogenen Teil des Feldes einzuhängen, wie es Fig. 1a zeigt. Es ergab sich aber, dass bei dieser Anordnung leicht Ablenkungen des Aufhängefadens vom Lot auftraten, die bei PASCAL nicht störten, wohl aber bei unseren Erhitzungsversuchen eine erhebliche Reibung des Versuchskörpers in dem ihn eng umschliessenden Ofen zur Folge hatten und so die Messung unempfindlich, ungenau oder sogar unmöglich machten. Wir haben daher die Anordnung 1b gewählt, die eine vollkommene Symmetrie des Feldes aus rein geometrischen Gründen gewährleistet und damit eine sicherere Justierung und Führung ermöglicht.

Zur Umrechnung der so ermittelten relativen Anziehungswerte auf Suszeptibilitäten wurde das Feld und seine Inhomogenität in Richtung des Lotes mit Hilfe einer stromdurchflossenen Spule, die

---

[1]) PASCAL, C. r. **150**, 1054. 1910. Siehe auch WEDEKIND, Z. angew. Ch. **41**, 771. 1928. Beide Autoren benutzten die alte GOUYsche Methode.

die gleichen geometrischen Dimensionen wie die Versuchsröhrchen hatte, absolut geeicht. Ferner wurden die Suszeptibilitäten einiger Stoffe nachgemessen und bestätigt ($FeCl_3$ und Ni).

Die Feldstärke H am unteren Ende des Röhrchens betrug 149 Gauss, am oberen Ende 26·3 Gauss. Bei einer Röhrchenlänge von 4 cm ergab sich also eine mittlere Inhomogenität von 31 Gauss/cm, die der wahren Inhomogenität sehr nahe kam, da der Abfall der Feldstärke längs des Röhrchens nahezu linear verlief. In dieser durch die genannten Feldstärken definierten Normallage wurden die meisten

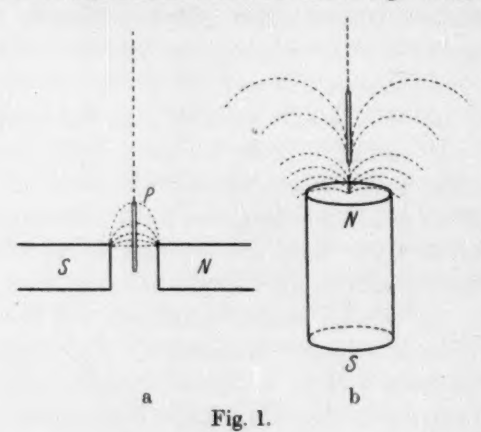


Fig. 1.

Messungen ausgeführt. Durch weitere Annäherung konnten bei der für den Magneten zulässigen Höchststromstärke Felder bis 800 Gauss erreicht werden.

Die Beheizung der Proben wurde in einem bifilar gewickelten Öfchen vorgenommen, das nur aus Kupfer, Quarz, Glas und Asbest gebaut war. Die Einschaltung des Heizstroms hatte keine magnetischen Wirkungen auf die Substanz zur Folge. Die Temperaturen wurden mit einem Silber-Konstantanthermoelement von der Drahtstärke 0·1 mm gemessen. Infolge der vertikalen Stellung des Ofens waren Konvektionen unvermeidlich. Zur sicheren Bestimmung der wahren Substanztemperatur wurde eine besondere Messreihe angestellt, bei der ausser dem Thermoelement des Ofens noch ein zweites, in die Substanz eingebettetes, abgelesen wurde. Zu jeder Ofentemperatur konnte so die zugehörige Substanztemperatur ermittelt werden. Die Differenz war bis 300° auf 1°, bis 600° auf 2° bis 3° C reproduzierbar. Die angegebenen Temperaturen sind auf diese Weise korrigiert.

II. Ergebnisse.

1. Versuche von 1925.

Die folgende Tabelle gibt die für verschiedene Glühtemperaturen gefundenen Halbwertszeiten der magnetischen Umwandlung an. Da sie mit einem Fehler bis zu 100% behaftet sind, können sie nur dazu dienen, die Grössenordnung richtig wiederzugeben.

Tabelle 1.

Temperatur in Graden	Halbwertszeit
750	4 Sekunden
660	20 Minuten
590	2 Stunden
575	6 „
560	8 „

Die Zeit, in der die Suszeptibilität auf die Hälfte ihres Anfangswertes für die gleiche Temperatur gesunken ist, wird als Halbwertszeit eingeführt. Über die Ordnung der Reaktion soll damit nichts ausgesagt werden. Die Versuche mit gealterter Substanz werden deutlich zeigen, dass die Umwandlung nicht den Charakter einer monomolekularen Reaktion hat. Die Zeitkonstanten sind daher nur willkürlich gewählte Vergleichsgrössen.

2. Versuche mit dem gleichen bei Zimmertemperatur gelagerten Material nach rund 4 Jahren.

(September 1929.)

Die folgenden Versuche zeigen den zeitlichen Abfall des Magnetismus für verschiedene Temperaturstufen. Ein Vergleich der Ergebnisse für 500° und 400° C zeigt, dass sich der Abfall wesentlich rascher vollzieht als vor 4 Jahren. So war z. B. damals bei 400° C selbst nach Tagen keine Umwandlung eingetreten, während sie sich jetzt im Laufe von wenigen Stunden vollzog. Die naheliegende Annahme, die beobachtete Reaktionsbeschleunigung könne durch Fremdstoffe der Laboratoriumsatmosphäre, die sich in der Substanz angereichert haben, zurückzuführen sein, scheidet aus, da das Präparat während der letzten 4 Jahre in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt wurde.

Die Kurven in Fig. 2 zeigen den zeitlichen Abfall des Magnetismus. Der Abfall vollzieht sich nicht auf einer einfachen Newtonschen Ex-

ponentialkurve, sondern zeigt eine mehr oder minder ausgeprägte, flache Induktionsperiode. Ein solcher Kurvenverlauf lässt es unzweckmässig erscheinen, nur mit dem Begriff der Halbwertszeit zu

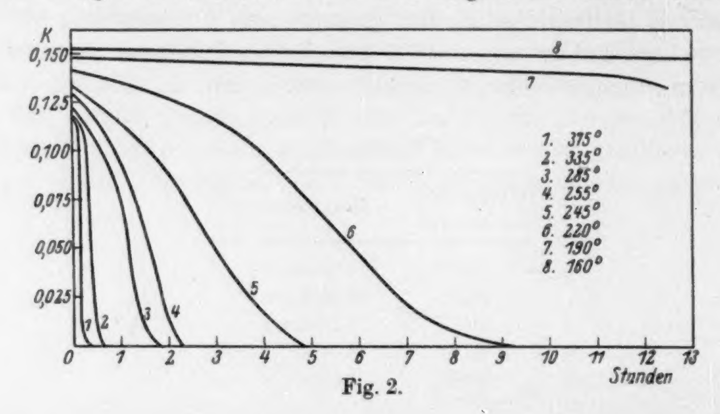


Fig. 2.

rechnen. Es sei daher bei diesen Versuchen auch die Hundertstelwertszeit angegeben. Eine nachträgliche Umrechnung der Zahlen aus Tabelle 1 erübrigt sich wegen ihres nur orientierenden Charakters. Die Werte $T^1/_{100}$ sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Alte Substanz: $\varkappa = 0{\cdot}116$.

	$T^1/_2$ Minuten	$T^1/_{100}$ Minuten
375°	8	13
335°	18	24
285°	77	140
255°	90	180
245°	—	600
220°	—	1200
170°	4800	6720
140°	—	—

3. Versuche mit junger Substanz.
(Dezember 1929). $\varkappa = 0{\cdot}250$.

Umwandlungsversuche im Gebiete schneller Umwandlung zeigten, dass das Verhalten der jetzt frisch hergestellten Substanz mit dem im Jahre 1925 an junger Substanz beobachteten identisch war. Es war nunmehr möglich, die beträchtliche Zunahme der Umwandlungsdauer nach tiefen Temperaturen zu quantitativ zu verfolgen. Fig. 3 zeigt den zeitlichen Abfall der magnetischen Suszeptibilität bei 550°,

475°, 410° und 270° C. Der Unterschied gegen die leichter umwandelbare gealterte Substanz ist augenfällig. Bemerkenswert ist, dass die bei dieser beobachtete Induktionsperiode fehlt. Der Abfall vollzieht sich aber trotzdem nicht logarithmisch. Bei 410° C z. B. fällt der Magnetismus innerhalb von 3 Stunden wie bei einer monomolekularen

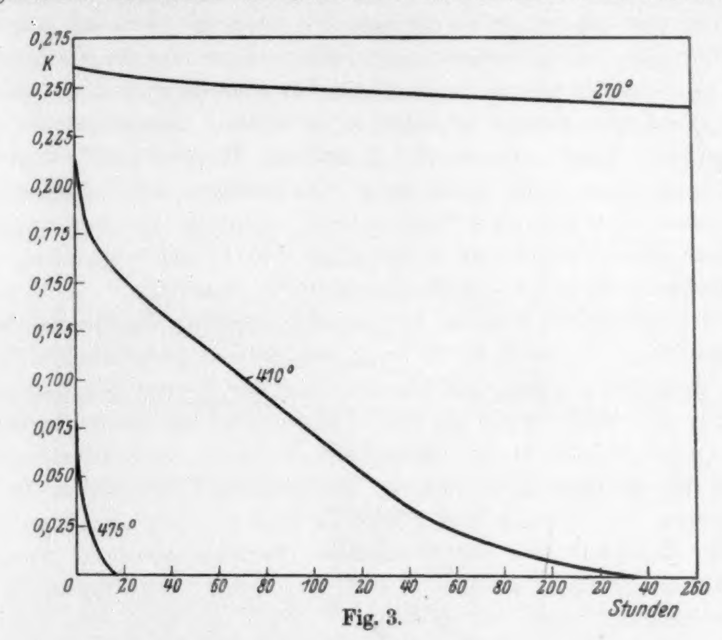


Fig. 3.

Reaktion 10% ab. Mit fortschreitender Umwandlung tritt ein konstanter Umwandlungsverlauf auf, der sich in einem fast linearen Abfall äussert, um schliesslich im letzten Viertel der Umwandlung wieder einer exponentiellen Wirkung Platz zu machen.

Der Absolutwert der Suszeptibilität ist wesentlich grösser als bei der gealterten Substanz. Tabelle 3 gibt die gefundenen Teilwertszeiten an.

Tabelle 3. Junge Substanz: $\varkappa = 0{\cdot}250$.

	$T\,^1/_2$ Stunden	$T\,^1/_{100}$ Stunden
520°	1	—
475°	3	12
410°	62	300
270°	1995 (83 Tage)	—

4. Reversibilität und Hysteresis.

A. Reversibilität.

Ausser dem irreversiblen Verlust der starken Magnetisierbarkeit ist auch eine vorübergehende Abnahme der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur zu beobachten, die sich unter bestimmten Bedingungen als reversibel erweist. Da nach den vorausgegangenen Ausführungen ein Gebiet strenger Reversibilität der Magnetisierbarkeit nicht existiert, weil die Substanz bei allen Temperaturen sich in einer mehr oder minder schnellen Umwandlung befindet, so ist eine wesentliche Voraussetzung für praktische Reversibilität, dass die Erhitzungsdauer klein bleibt gegen die jeweilige Umwandlungszeit. Sosman und Possnjak[1]) beobachteten ebenfalls die Reversibilität bei Temperaturveränderungen unterhalb 500° C und brachten sie mit der Existenz eines Umwandlungspunktes in Beziehung[2]). J. Hugett und G. Chaudron[3]) machen für ferromagnetisches Fe_2O_3, das durch Reoxydation von durch H_2 zu Fe_3O_4 reduziertem, gewöhnlichen Ferrioxyd dargestellt wurde, die Angabe, dass der Verlust des Magnetismus für sehr reine Oxyde bei 600° C irreversibel ist, während weniger reine Oxyde bei 600° C noch Reversibilität zeigen. Auch diese Autoren haben den Einfluss der Zeit nicht berücksichtigt und sind so zu der Auffassung von Sosman und Possnjak gelangt, dass ein Curiepunkt für das Fe_2O_3 bei etwa 500° C existiere. Bemerkenswert ist übrigens die Tatsache, dass unreines Oxyd eine geringere Umwandlungsgeschwindigkeit zeigen soll als reines. Die von uns gefundene Neigung des gealterten Oxyds zu schnellerer Umwandlung durch die katalytische Wirkung langsam akkumulierter Verunreinigungen zu erklären, erscheint daher abwegig, da ein derartiger Einfluss sich im umgekehrten Sinne bemerkbar machen müsste. Es bleibt allerdings fraglich, ob alle Verunreinigungen im gleichen Sinne wirken.

B. Temperaturhysteresis.

Bei der Untersuchung der reversiblen Umwandlung zeigte es sich, dass die Suszeptibilität für eine bestimmte Temperatur innerhalb bestimmter Grenzen jeden beliebigen Wert annehmen konnte, wenn

---

[1]) Sosman u. Possnjak, loc. cit. [2]) Der von H. Forestier u. G. Chaudron (C. r. 183, 787. 1926) dilatometrisch und magnetometrisch beobachtete Umwandlungspunkt bei 675° C wurde bei einem paramagnetischen Fe_2O_3 gefunden und scheidet für diese Betrachtung aus. [3]) J. Hugett und G. Chaudron, C. r. 186, 1617. 1928.

die Abkühlungsgeschwindigkeit verändert wurde. Bei schneller Abkühlung behielt das Fe_2O_3 die den höheren Temperaturen zukommenden, niedrigen Suszeptibilitätswerte bei[1]). Für jede Abkühlungsgeschwindigkeit kann man eine andere Folge von Werten ermitteln. Die Figuren 4 und 5 zeigen eine Reihe von Abkühlungskurven. Als Mass für die Abkühlungsgeschwindigkeit ist die Anzahl Minuten angegeben, die zum Erreichen der Zimmertemperatur notwendig war. Als Grenzkurve ergibt sich die Gleichgewichtskurve G. Letztere entsteht dadurch, dass jeder Temperatur ein zeitlicher Endwert der Suszeptibilität entspricht, der lediglich noch den säkularen Veränderungen durch die irreversible Umwandlung unterworfen ist. Die

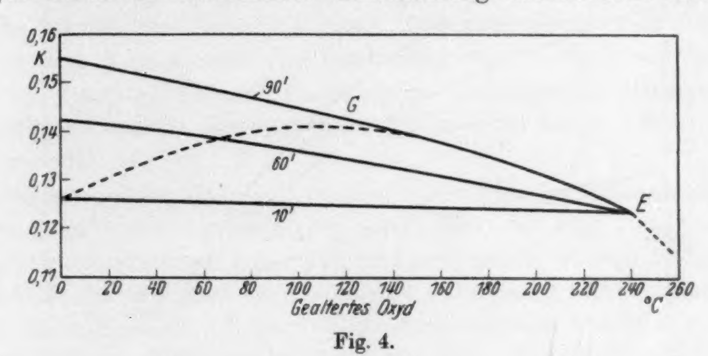


Fig. 4.

möglichen Werte der Suszeptibilität liegen in dem Flächenstück, das durch eine Parallele zur Abszisse (durch Punkt E), die Grenzkurve und die Ordinate umschrieben ist. Die Kurven der Fig. 4 sind an gealterter Substanz gefunden worden. Für die junge Substanz liegen die Absolutwerte der Suszeptibilität zwei- bis dreimal höher und der Punkt E, unterhalb dessen Reversibilität praktisch möglich ist, bei etwa 480° C, gegen 230° bei gealterter Substanz. Fig. 5 zeigt das Verhalten von junger Substanz.

Die Abweichungen von der Grenzkurve nehmen bei gegebener Abkühlungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur in dem Masse

[1]) Ein ähnliches Verhalten beobachtete FORESTIER (Ann. Chim. [10] **9**, 394. 1928); zwar fallen bei ihm Abkühlungs- und Erhitzungskurve zusammen, da er auf Grenzkurven abkühlen lässt, jedoch unterscheidet sich die erste Erhitzungskurve wesentlich von den anderen. Vermutlich hat FORESTIER bei der Darstellung des Oxyds ziemlich rasch abgekühlt. Siehe auch J. HUGETT und G. CHAUDRON (loc. cit.), die bei der „ersten" Abkühlung einen $2^1/_2$mal höheren Wert fanden als vor dem ersten Erhitzen.

zu, wie sich die Einstellungsgeschwindigkeit auf die Grenzwerte verringert.

Beim Erhitzen von ferromagnetischem Fe_2O_3 von 20° C auf eine Temperatur des Reversibilitätsgebiets ergeben sich daher folgende Möglichkeiten:

1. Die Suszeptibilität sinkt: Das Fe_2O_3 befand sich in einem Endzustand. Die für jede Temperatur gemessene Magnetisierung ist

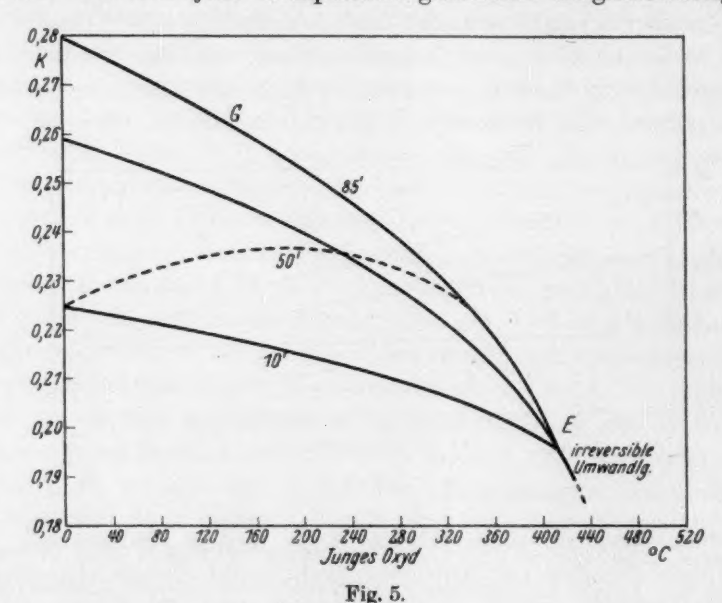


Fig. 5.

identisch mit der beim vorhergehenden Abkühlen gefundenen. Mit steigender Temperatur nimmt das Fe_2O_3 die jeweiligen Magnetisierbarkeiten der Grenzkurve an.

2. Die Suszeptibilität steigt: Das Fe_2O_3 war schnell abgekühlt worden. Erst mit steigender Temperatur nähert sich die Substanz mit zunehmender Geschwindigkeit den ihr zukommenden höheren Magnetisierungswerten. Je nach der Anheizungsgeschwindigkeit tritt die Kurve der steigenden Suszeptibilitätswerte über ein Maximum in die normale Grenzkurve über. Für gealterte Substanz lag dieses Maximum bei 100° C, wenn das Anheizen auf diese Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde in Anspruch nahm.

Die hier beobachteten Erscheinungen decken sich weitgehend mit den durch die Untersuchung der Leitfähigkeit von Zinn-Cadmium- und

Zinn-Wismutlegierungen durch Le Blanc, Naumann und Tschesno[1]) gefundenen Zeiteffekten. Auch dort gibt es eine Grenzkurve der Leitfähigkeit, die bei verschiedenen Temperaturen verschieden schnell erreicht wird. Mit wechselnder Abkühlungs- oder Erhitzungsgeschwindigkeit können innerhalb eines gewissen Gebietes die Legierungen jede beliebige Leitfähigkeit annehmen. Es gibt für jede Temperatur einen Gleichgewichtszustand, der sich bei Temperaturveränderungen nicht beliebig schnell einstellt und so die Möglichkeit einer Reihe von Zwischenstadien liefert. Diese Erscheinungen traten nur in Mehrstoffsystemen auf; die reinen Metalle zeigten sie nicht.

Die Übertragung dieser Erfahrung auf die Veränderung des Fe_2O_3 würde formal die Annahme eines Zweistoffsystems rechtfertigen, dessen eine Komponente das stark magnetische Fe_2O_3 sein würde. Bei der Deutung der mit letzteren im (homogenen) Gleichgewicht befindlichen anderen Komponente wäre man auf blosse Vermutungen angewiesen.

Naheliegender ist die Annahme eines mit der Temperatur zunehmenden Spannungszustandes des Gitters, der eine Abnahme der Magnetisierbarkeit zur Folge hat, und schliesslich, wie wir im vorigen Abschnitt darlegten, zur irreversiblen Umwandlung führt. Die Hysteresis, die weniger beim Erwärmen, sondern nur beim Abkühlen auftritt, würde auf eine Trägheit der Entspannung zurückzuführen sein. Im Einklang damit steht die Tatsache, dass ein im Gleichgewicht befindliches Oxyd beim Erhitzen fast kein Nachhinken der Suszeptibilität zeigt, sondern nur beim Abkühlen.

Zusammenfassung.

Die durch frühere Versuche aufgekommene Vermutung, ferromagnetisches Fe_2O_3 sei bei allen Temperaturen instabil und erführe auch bei Zimmertemperatur bereits eine langsame Umwandlung, konnte bestätigt werden. Der bereits 1925 beobachtete starke Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei 450° bis 500° C wurde näher untersucht und bis 200° C abwärts verfolgt. Die Zeiten, in denen die Magnetisierbarkeit auf die Hälfte gesunken ist, sind in Fig. 6 als Funktion der Temperatur dargestellt. Neu gefunden wurde die erhebliche Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit bei gealterter Substanz. Um diese Tatsache zu verstehen, wird zunächst die Frage

[1]) Le Blanc, Naumann und Tschesno, Abh. Sächs. Akad. 79.

nach der Natur des Ferromagnetismus im Fe_2O_3 zu beantworten sein. Bei der regulären Form des Fe_2O_3 handelt es sich zweifellos um eine feinbauliche Pseudomorphose nach Magnetit. Die Ergebnisse unserer Strukturuntersuchung lassen den Zusammenhang zwischen Gitter-

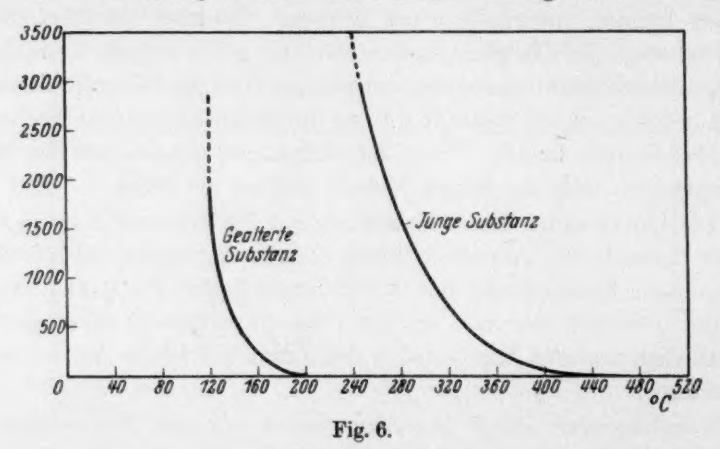


Fig. 6.

typus und Auftreten des Ferromagnetismus klar erkennen und stehen im Einklang mit den von Heisenberg entwickelten Vorstellungen über die Entstehung des Ferromagnetismus[1]). Eine folgende Mitteilung soll die Frage nach dem Ferromagnetismus des Fe_2O_3 näher behandeln.

Durch das Entgegenkommen von Herrn Geheimrat Le Blanc wurde die gemeinsame Ausführung dieser Arbeit ermöglicht. Es sei ihm dafür an dieser Stelle herzlichst gedankt.

[1]) Z. Physik **49**, 619. 1928.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Hydrolytische Spaltung an der Oberfläche von kolloidem Platin und ihr Effekt auf Koagulation und Umladephänomene[1]).

Von

S. W. Pennycuick.

(Aus dem Laboratorium für Chemie der Universität von Adelaide, Australien.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 5. 30.)

Platinsole haben eine starke Affinität zu anorganischen Basen, aber keine messbare Affinität zu anorganischen Säuren; daher muss in Gegenwart von Salzen hydrolytische Spaltung erwartet werden. Es muss ein Unterschied zwischen Ionenersatz und hydrolytischer Spaltung festgehalten werden; es wird gezeigt, dass beide an der Oberfläche des kolloiden Platins stattfinden. Der Beweis für die hydrolytische Spaltung beruht auf den folgenden, erhaltenen experimentellen Resultaten. a) Reaktionen von Salzen schwacher Säuren, die schon durch Hydrolyse basisch reagieren. b) Das Maximum in den ε-Konzentrationskurven von Neutralsalzen. c) Die Verteilung von Basen bei niedriger Konzentration zwischen der freien Hexahydroxyplatinsäure und der Platinoberfläche. d) Messungen der durch das hinzugefügte Salz entstandenen freien Säure. e) Zurücktitrieren basischer Platinsole. Der Effekt der hydrolytischen Spaltung auf Koagulation und Stabilität wird diskutiert und es wird gezeigt, dass mit einwertigen Salzen eine Schutzwirkung auf das Kolloid erzielt wird, welche mit zweiwertigen Salzen viel geringer erscheint, während dreiwertige Salze keine ersichtliche Schutzwirkung mehr ausüben. Die Umladung, die durch Eisen- und Aluminiumsalze hervorgerufen wird, kann nicht etwa hydrolytisch entstandenem kolloidem Hydroxyd, noch Ionenaustausch, noch einer Adsorption des Kations zugeschrieben werden. Es wird gezeigt, dass Ferrichlorid, das langsam hydrolysiert, ein äusserst energisch umladendes Reagens ist, während hingegen Aluminiumchlorid, das sehr rasch hydrolytisch gespalten wird, die Ladung niemals umkehrt, ausgenommen in Gegenwart von Natronlauge. Dieser Beweis zeigt, dass die Umladung einer Reaktion des hydrolytisch-basisch reagierenden Salzes mit der sauren Oberfläche des Kolloids zugeschrieben werden muss. In Eisenchloridlösungen wird dieses Salz direkt durch die Hydrolyse entstehen können. In Aluminiumchlorid aber ist es in keiner genügenden Menge vorhanden, ausser in Gegenwart einer zugefügten starken Base.

Infolge der negativen Resultate, die Freundlich und Neumann[2]), Rona und Michaelis[3]) und Odèn und Andersen[4]) erhielten, glaubte man lange Zeit, dass hydrolytische Spaltung bei Oberflächenreaktionen keine beträchtliche Rolle spielen könnte. Dieser Schluss wurde zuerst

[1]) Übersetzt von Fritz Eirich, Wien. [2]) Freundlich und Neumann, Z. physikal. Ch. **67**, 538. 1909. [3]) Rona und Michaelis, Bioch. Z. **103**, 19. 1920. [4]) Odèn und Andersen, J. physical Chem. **25**, 311. 1921.

von BARTELL und MILLER[1]) in Frage gestellt, die zeigten, dass an der Oberfläche von aktivierter Zuckerkohle hydrolytische Spaltung stattfindet und messbar ist. Durch die neueren Arbeiten von SCHILOV und TSCHMUTOV[2]), TALMUD[3]), FRUMKIN und DONDE[4]) und BARTELL und FU[5]) scheint es nun, dass dieser Effekt allgemeiner und weiterreichend ist als man vermutete. Wenn man mit sauren Oberflächen arbeitet, sei es an Suspensionen von Huminsäuren[6]) oder an acidoiden Solen, wie kolloide Kieselsäure[7]), ist es ausserordentlich schwer, zwischen hydrolytischer Spaltung und Ionenaustausch zu unterscheiden, und tatsächlich wird in manchen Fällen kein Unterschied bestehen; jedoch zeigt die vom Autor am acidoiden Platinsol ausgeführte Arbeit, dass beides, Ionenaustausch und hydrolytische Spaltung, an der Oberfläche dieses Kolloids vorkommen, und dass beide wichtige Folgen nach sich ziehen.

Die Oberfläche von kolloidem Platin.

Wenn man mit einiger Sicherheit auf Oberflächenreaktionen schliessen will, muss der Reinheitsgrad des Sols ein extrem hoher und die Natur des Elektrolyten, der die ionogene Oberfläche bildet, genau bekannt sein.

In dieser Arbeit an kolloidem Platin war die Reinheit durch die Herstellung des Sols nach der BREDIGschen Methode verbürgt, bei der Elektroden aus chemisch reinem Platin und Leitfähigkeitswasser einer spezifischen Leitfähigkeit von $0{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm[8]) in Anwendung kamen. Die ionogene Oberfläche besteht dann bekanntlich aus Hexahydroxyplatinsäure[9]). Es zeigte sich ferner[10]), dass nur ein gewisser Anteil der Oberfläche aus der Hexahydroxysäure besteht, und dass sich der Rest der Oberfläche so verhält, als wäre er seiner Natur nach ein saures Platinoxyd. Auf die saure Natur der Oberfläche muss besonderes Gewicht gelegt werden, weil alle Reaktionen zeigen, dass die Oberfläche aus zwei Teilen besteht, von denen der kleinere eine starke Säure ist, deren Ionisation die Stabilität, Ladung usw. bedingt, während der grössere Teil aus einem sauren Oxyd besteht, das durch Reaktion mit Basen ionogen gemacht werden kann.

---

[1]) BARTELL und MILLER, J. Am. chem. Soc. **1922**, 1866. **1923**, 1106. [2]) SCHILOV und TSCHMUTOV, Z. physikal. Ch. **133**, 188. 1928. [3]) TALMUD, Koll. Z. **43**, 386. 1927. [4]) FRUMKIN und DONDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **1927**, 1816. [5]) BARTELL und FU, J. physical Chem. **33**, 676. 1929. [6]) GANGULI, Phil. Mag. (7) **7**, 317. 1929. [7]) GLIXELLI, C. r. **176**, 1714. 1923. [8]) Australian J. Exp. Biol. **4**, 99. 1927. [9]) J. chem. Soc. London **1928**, 2108. [10]) J. chem. Soc. London **1929**, 623.

Wenn ein solches Sol hydrolytische Spaltung hervorruft, dann ist es augenscheinlich, dass die Oberfläche vermöge ihrer sauren Natur mit dem basischen Anteil des hinzugefügten Salzes reagieren muss. Es ist daher notwendig, eine genaue Kenntnis von der Reaktion der Base an der kolloiden Oberfläche zu bekommen. Diese Reaktion wurde durch den Autor untersucht (loc. cit.), die Resultate mögen kurz mitgeteilt werden.

Eine einwertige Base, z. B. Natriumhydroxyd, kann an der Oberfläche in zweierlei Weise reagieren. Zuerst kann das Natriumhydroxyd die oberflächliche Hexahydroxysäure in Form des entsprechenden Natriumsalzes neutralisieren. In diesem Falle werden die Wasserstoffgegenionen durch Natriumionen ersetzt und die Anzahl der ionogenen Verbindungen an der Oberfläche bleibt unverändert. Zweitens kann das Natriumhydroxyd mit dem sauren Oxyd, das den grösseren Teil der Oberfläche der Teilchen bildet, reagieren. Dabei entstehen neue ionogene Oberflächenkomplexe, damit eine grössere Aufladung des Kolloids, steigende Stabilität, Peptisation usw.

Zweiwertige Basen reagieren auf ähnliche Weise. Aber das so gebildete Oberflächensalz zeigt eine viel geringere Ionisation und die damit einhergehenden Erscheinungen — Wachstum der Ladung, der Stabilität und Peptisation — werden verdeckt durch die starke Inaktivierung des zweiwertigen Gegenions seitens des Kolloids. Die geringe Ionisation der Oberflächenkomplexe bei zweiwertigen Basen, z. B. Bariumhydroxyd, wirkt sich also so aus, dass eine monomolekulare Schicht von extrem niedriger Bariumhydroxydkonzentration sich an der Oberfläche des Kolloids bildet. Mit einwertigen Basen wird sich eine solche monomolekulare Schicht, wenn überhaupt, nur bei sehr hohen Konzentrationen bilden. In allen Fällen zeigen die Resultate, dass die Affinität der Oberfläche des Kolloids sowohl für ein- wie für zweiwertige Basen sehr hoch ist.

Sobald nun dem Platinsol ein Neutralsalz zugefügt wird, können zweierlei Reaktionen stattfinden. Wenn wir uns das Platinteilchen durch die einfachste mögliche Formel darstellen, nämlich

$$[Pt \cdot x(PtO_2) \cdot yPt(OH)_6]^{2y-} \cdot 2yH^+,$$

so versinnbildlicht Pt (wenn auch nicht ganz entsprechend) den inneren Teil des Partikels, PtO_2 stellt das unbekannte Oxyd an der Oberfläche dar und $H_2Pt(OH)_6$ die ionogene Oberfläche. Es ist bekannt, dass ein grosser Prozentsatz der $2y$-Gegenionen an der Oberfläche festgehalten oder gebunden ist und daher für die Leitfähigkeit nicht in Betracht

kommt, während der kleinere Teil als aktiv betrachtet werden kann. Beim Hinzufügen eines Salzes, wie z. B. Natriumchlorid, werden einige der inaktivierten Gegenionen durch Natriumionen ersetzt und als Folge erscheint in der Lösung freie Säure (HCl). Das Teilchen kann nun dargestellt werden durch

$$[Pt \cdot x(PtO_2) \cdot yPt(OH)_6]^{2y-} \cdot zNa^+ \cdot (2y-z)H^+$$

und die Lösung enthält den entsprechenden Überschuss an freier Säure, nämlich $zHCl$. Während dieser Reaktion ist die Zahl der ionogenen Oberflächenkomplexe unverändert geblieben. Es ist hier vielleicht nur eine Frage der Bezeichnung, ob wir von Ionenaustausch oder von hydrolytischer Spaltung sprechen. Jedoch scheint es dem Autor nicht zuletzt schon um der Einheitlichkeit willen, dass man immer auf den Ionenaustausch Bezug nehmen soll.

Vermöge der zweifachen Natur der Oberfläche unseres Kolloids kann eine zweite Reaktion stattfinden, das oberflächliche saure Oxyd kann aus dem hinzugefügten Natriumchlorid Natriumhydroxyd hydrolytisch freimachen. Dabei würden neue ionogene Oberflächenkomplexe gebildet und durch die Hydrolyse weitere Säure in Freiheit gesetzt werden. Das kolloide Teilchen kann nun dargestellt werden durch

$$[Pt \cdot (x-z)PtO_2 \cdot (y+z)Pt(OH)_6]^{2(y+z)-} \cdot 2yH^+ \cdot 2zNa^+,$$

wobei vielleicht der neue ionogene Komplex (entstanden durch die Reaktion $PtO_2 + NaOH$) durch die Formel $Na_2Pt(OH)_6$ dargestellt werden kann. Dies ist ein Fall wahrer hydrolytischer Spaltung, denn diese Reaktion kann keinesfalls mit Ionenersatz verwechselt oder in Beziehung gebracht werden. Das Charakteristische daran ist, dass dabei neue ionogene Oberflächenkomplexe entstehen, was im Falle eines einwertigen Salzes an der steigenden Oberflächenladung, zunehmenden Stabilität und den verwandten Erscheinungen erkannt werden kann. Es wird notwendig sein, zwischen den beiden oben genannten Effekten genau zu unterscheiden und demgemäss soll der erste immer auf Ionenaustausch und der letztere auf hydrolytische Spaltung zurückgeführt werden.

Durch den bereits angeführten Beweis (loc. cit.) kann kein Zweifel bestehen, dass es einen Ionenaustausch an der Oberfläche des kolloiden Platins gibt, und dass dieser den ersten Grund für die Koagulation darstellt. Es soll nun gezeigt werden, dass durch allgemeinen Beweis ebenso eine hydrolytische Spaltung nachgewiesen erscheint und dass sich daraus einige wichtige Folgerungen ergeben.

Nachweis der hydrolytischen Spaltung durch Platinsole.

a) Salze von schwachen Säuren. Ein Salz einer starken einwertigen Base und einer schwachen Säure, z. B. Natriumacetat, ist immer hydrolysiert und enthält einen geringen Betrag von freiem Natriumhydroxyd. Wenn ein solches Salz einem Platinsol zugefügt wird, dann muss infolge der grossen Affinität der Platinoberfläche zu Basen das freie Natriumhydroxyd sich zwischen der Essigsäure und der sauren Oberfläche des Kolloids verteilen. Es erhebt sich nun die Frage, ob die Base mit beiden, sowohl der Säure an der Oberfläche als auch dem oberflächlichen sauren Oxyd reagiert, d. h. ob Ionenaustausch oder hydrolytische Spaltung stattfindet. Wenn die erstere Reaktion allein erfolgt, dann muss die koagulierende Wirkung des Salzes und auch die Aufladungskraft derjenigen eines Neutralsalzes, z. B. Natriumchlorid, vergleichbar sein. Wenn jedoch auch hydrolytische Spaltung stattfindet und neue ionogene Oberflächenkomplexe gebildet werden, dann muss die Fällungsgrenze höher liegen, die Kolloidladung muss steigen und das Salz wird als schwacher Peptisator wirken. Das Experiment zeigt, dass die letzteren Bedingungen erfüllt werden. Vor allem liegt bei den Salzen von Kalium und Natrium mit schwachen Säuren die Fällungsgrenze höher und sie zeigen auch einen stärkeren Ladungseffekt als die Neutralsalze; einige Salze, z. B. Kaliumcyanid, sind sogar ausgesprochen gute Peptisatoren.

Tabelle 1.

	Fällungsgrenze in Millimol pro Liter	Maximum des elektrokinet. Potentials (Anfangswert $\zeta = -0.070$ Volt)
KCl	4·8	— 0·078
K-Formiat . .	8·5	— 0·084
K-Acetat . .	10·0	— 0·084
$K_4Fe(CN)_6$ . .	14·0	— 0·096
KCN	14·0	— 0·120
KOH	20·0	— 0·120

In Tabelle 1 sind in Spalte 2 die Fällungsgrenzen für Kaliumchlorid, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumferrocyanid, Cyankali und Kalilauge angegeben. Man kann daraus ersehen, dass die Salze je nach dem Grade, in dem sie hydrolysiert sind, mit ihrer fällenden Konzentration von der Flockungsgrenze des Kaliumchlorids wegrücken und sich jener der Kalilauge nähern. Weiterhin bewirken alle

diese Salze ein anfängliches Wachsen der Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen, also auch des elektrokinetischen Potentials. Die maximalen Werte dieses Potentials sind aus Spalte 3 ersichtlich und es wird dabei dieselbe Reihenfolge eingehalten, wie sie für die Flockungsgrenze beobachtet wurde. Kalilauge zeigt ein ähnliches Ansteigen und ähnliches Maximum. Infolgedessen ist für alle diese Fälle die gleiche Erklärung stichhaltig, nämlich das Entstehen neuer ionogener Oberflächenkomplexe durch die Reaktion der Lauge mit dem Oberflächenoxyd.

Im Falle des Kaliumcyanids ist es sehr wahrscheinlich, dass hier infolge der Aktivität des Anions gegenüber der Teilchenoberfläche eine aufladende Reaktion hinzutritt. Für die anderen Anionen aber, besonders das Acetat und Formiation, die von der Teilchenoberfläche nicht aufgenommen werden, zeigt es sich, dass die abnormalen Resultate dieser und ähnlicher Salze der durch Hydrolyse entstandenen Lauge zugeschrieben werden müssen.

Die oben besprochenen Salze sind schon von vornherein hydrolysiert und bieten am augenscheinlichsten die Möglichkeit der hydrolytischen Spaltung. Es folgt nun der Beweis, dass auch Neutralsalze den gleichen Effekt zeigen.

b) Das Maximum in den ζ-Konzentrationskurven von einwertigen Neutralsalzen. Einwertige Neutralsalze, wie Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumnitrat usw. verursachen auch ein anfängliches Wachstum des elektrokinetischen Potentials der Platinteilchen. Dieses Ansteigen ist gut feststellbar, wenn auch weniger ausgesprochen, als es mit hydrolysierenden Salzen beobachtet wurde. Fig. 1 zeigt den Gang der ζ-Konzentrationskurven für *NaCl* im Vergleich mit *NaOH*.

Ein ähnliches Ansteigen für einwertige Salze wurde von KRUYT und VAN DER WILLIGEN[1]), MUKHERJEE[2]) und IVANITZKAJA und POSKURNIN[3]) verzeichnet, wobei alle diese Autoren an kolloidem Arsensulfid arbeiteten, und ebenso von KRUYT und VAN DER WILLIGEN[4]) an der Oberfläche von Jenaer Glas und Quarz. Die Erklärung, die dabei für dieses Ansteigen in Anwendung kam, war die einer Adsorption des Anions, z. B. vermuteten KRUYT, ROODVOETS und VAN DER

[1]) KRUYT u. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Ch. **130**, 170. 1927. [2]) MUKHERJEE, Nature **1928**, 960. [3]) IVANITZKAJA und POSKURNIN, Koll. Z. **39**, 15. 1926. [4]) KRUYT und VAN DER WILLIGEN, Koll. Z. **45**, 307. 1929.

WILLIGEN[1]), dass bei Kaliumchlorid das Chlorion adsorbiert wird und dadurch die negative Ladung des Kolloids zunimmt. Der Autor jedoch hat im Falle des kolloiden Platins gezeigt (loc. cit.), dass die einfachen anorganischen Anionen Cl^-, NO_3^- usw. nicht oberflächenaktiv wirken und die oben genannte Erklärung daher nicht stichhaltig sein kann. Im Einklang mit der Erklärung, die auf die hydrolysierten Salze angewandt wurde, ist das betrachtete Maximum in den ζ-Werten der Beweis für die Fähigkeit der Platinoberfläche, Neutralsalze zu hydrolysieren. Die Ähnlichkeit in der Form der ζ-Konzentrationskurven aller einwertigen Salze und Basen wird demgemäss demselben Grunde zu-

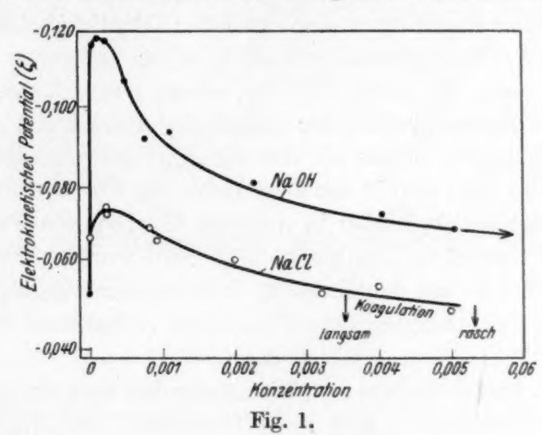


Fig. 1.

geschrieben. Im anfänglichen Kurvenverlauf überwiegt die dem Kalium- oder Natriumhydroxyd zugeschriebene aufladende Wirkung, während im weiteren Kurvenverlauf dieser Vorgang durch die Verringerung der ionischen Doppelschicht, hervorgerufen durch die steigende Kationenkonzentration, überwogen wird.

c) Die Verteilung von Basen in geringer Konzentration zwischen der freien Säure und der Platinoberfläche. Ein Sol von kolloidem Platin enthält einen gewissen Betrag an freier stark dissoziierender Hexahydroxyplatinsäure. Beim Hinzufügen einer Base wird die freie Säure neutralisiert, aber gleichzeitig wird ein Teil der Base durch die Oberfläche aufgenommen. Es ist nun fraglich, ob die Base mit der Säure an der Oberfläche reagiert, oder mit dem eben-

[1]) KRUYT, ROODVOETS und VAN DER WILLIGEN, 4 th. Colloid Symposium Monograph, p. 304. 1926.

falls an der Oberfläche befindlichen sauren Oxyd. Das Kriterium für die letztere Reaktion ist das Auftreten neuer ionogener Oberflächenkomplexe und als Folge davon eine Ladungsvermehrung. Bei beiden, sowohl ein- wie zweiwertigen Basen, ist dieses Kriterium gegeben. Wir wollen die zweiwertigen Basen zuerst betrachten.

Tabelle 2 (I) und Fig. 2 (I) enthalten die Resultate der konduktiometrischen Titration eines Platinsols und der zu ihm gehörigen intermicellaren Flüssigkeit. Diese wurde durch Ausfrieren der Platinteilchen einer Probe des Sols erhalten. Die titrierende Base ist Bariumhydroxyd.

Beim ersten Experiment wurde mit der Titration bei den Punkten *AA'* in Fig. 2 (I) eingehalten, nämlich bevor die ganze freie Säure neutralisiert war. Bei allen Punkten dieses Kurvenastes zeigt sich, dass für jede Konzentration der zugefügten Base das Platinsol eine höhere Leitfähigkeit behält als die damit verglichene intermicellare Flüssigkeit. Es wird also in der Gegenwart der Platinteilchen weniger freie Säure neutralisiert oder in anderen Worten: ein Teil der Base ist durch die Oberfläche des Kolloids entfernt worden. Der Punkt *X* zeigt dies vielleicht am deutlichsten. Hier hat die zugefügte Base die in Gegenwart der intermicellaren Flüssigkeit vorhandene Säure bereits

Tabelle 2 (I). Aufnahme von Bariumhydroxyd durch Platinsole. Messungen der spezifischen Leitfähigkeit.

Platinsol		Intermicellare Flüssigkeit (ausgefrorenes Sol)	
Äquivalente $Ba(OH)_2 \cdot 10^5$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$	Äquivalente $Ba(OH)_2 \cdot 10^5$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$
—	10·00	—	10·07
1·14	7·94	0·98	7·70
2·17	6·05	1·28	7·04
2·58	5·09	2·06	5·05
2·88	5·18	2·25	4·84
3·47	4·34	2·96	3·44
3·96	3·82	3·41	3·99
5·13	3·45	3·60	4·24
5·81	3·36	3·93	5·15
5·87	3·40	4·41	5·93
8·22	3·97	5·61	8·29
8·34	4·00	7·47	11·98
8·92	4·86		
9·98	6·00		
11·10	7·67		

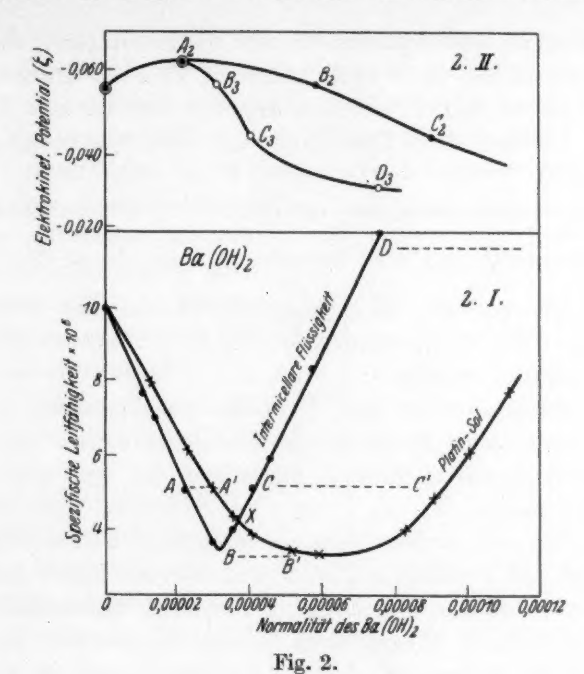


Fig. 2.

Tabelle 2 (II).

Messungen des elektrokinetischen Potentials.

Äquivalentes $Ba(OH)_2 \cdot 10^5$	Adsorbiertes $Ba(OH)_2 \cdot 10^5$	Konzentration von $Ba^{++} \cdot 10^5$	ζ
—	—	—	0·055
3·0	0·8	2·2	0·061
5·8	2·9	2·9	0·057
9·0	5·2	3·8	0·043
13·2	5·8	7·4	0·030

mehr als neutralisiert, während die gleiche Menge Base die Säure neben dem Platinsol gerade neutralisiert hat; und doch enthielten beide Lösungen von vornherein ganz den gleichen Betrag an freier Hexahydroxyplatinsäure.

Um nun zu sehen, ob bei Aufnahme der Base durch die Teilchenoberfläche die Kolloidladung zunimmt, wurden die Lösungen, wie sie durch die Punkte A und A' dargestellt werden, in einem Pauli-Landsteiner-Apparat kataphoretisch überführt. Die Einzelheiten der Überführung, die bei Abwesenheit von Kohlendioxyd durchgeführt

wurde, werden anderswo publiziert. Für die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit ist es wünschenswert, dass die Teilchen in einer möglichst einheitlichen Flüssigkeit wandern können und demgemäss diente die intermicellare Flüssigkeit als besonders geeignete Überschichtung.

Das ζ-Potential wurde nach der Formel von Debye und Hückel[1]) $\zeta = \frac{6\pi\eta u}{D \cdot H}$ berechnet und wird in unserem Falle durch den Punkt A_2 in Fig. 2 (II) dargestellt. Es zeigt sich dabei, dass das Potential von $-0{\cdot}055$ auf $-0{\cdot}061$ Volt gestiegen ist, also neue ionogene Oberflächenkomplexe gebildet wurden.

Beim Durchschreiten des Neutralisierungspunktes beobachtet man, dass das kolloide Platin imstande ist, beträchtliche Mengen von Bariumhydroxyd aufzunehmen. Für unser Sol war dieser Betrag 0·00006 Äquivalente.

Es wurden noch andere Versuche ausgeführt und die Titrationen entsprechend den Punkten BB', CC' und DD' der Kurve in Fig. 2 (I) unterbrochen und das zugehörige ζ-Potential bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 (II) graphisch dargestellt, zuerst für das gesamte zugefügte Bariumhydroxyd ($A_2B_2C_2$) und ebenso für die Konzentration des in Lösung gebliebenen Bariumhydroxyds. Die letztere wurde erhalten durch Subtraktion der absorbierten Menge Bariumhydroxyd von der Gesamtmenge [siehe Tabelle 2 (II)].

Man sieht, dass die ζ-Konzentrationskurve ziemlich bald durch ein Maximum geht und, trotzdem ziemlich grosse Mengen von Bariumhydroxyd noch nach dem Wendepunkt aufgenommen werden, das ζ-Potential jetzt sinkt. Man kann daraus schliessen, dass bei geringen Beträgen von vorhandener Base die Bildung neuer Oberflächenkomplexe infolge der Ionisation überwiegt, während beim Hinzufügen grösserer Mengen das Ansteigen der Ladung — infolge weiterer Bildung ionogener Verbindungen — durch die Abnahme der Ionisation der oberflächlichen Doppelschicht durch das Anwachsen der Bariumionenkonzentration verdeckt wird.

Die Resultate, die wir bei Verwendung einwertiger Basen erhielten, unterschieden sich bloss graduell. Die Titrationskurven zeigen bei gleichem Verlauf eine geringere Divergenz, während die ζ-Konzentrationskurven durch ein viel grösseres und verlängertes Maximum

---

[1]) Debye und Hückel, Physikal. Z. **25**, 49. 1929.

gehen. Die Ergebnisse bei Anwendung von Natriumhydroxyd sind aus Fig. 3 ersichtlich, wobei, trotz der geringeren Aufnahme von Natriumhydroxyd durch das Kolloid, das Wachstum des ζ-Potentials in der Tat viel ausgiebiger ist. Der Unterschied in der Wirkung von ein- und zweiwertigen Basen kann durch die inaktivierenden Kräfte zwischen dem Kolloidion und dem Gegenion erklärt werden. Bei zweiwertigen Basen entstehen mehr Verbindungen an der Oberfläche, aber durch die grössere elektrostatische Anziehung (in Anbetracht der Zweiwertigkeit des Gegenions) ist die oberflächliche Ionisation und daher das Ansteigen des ζ-Potentials geringer als beim einwertigen Gegenion.

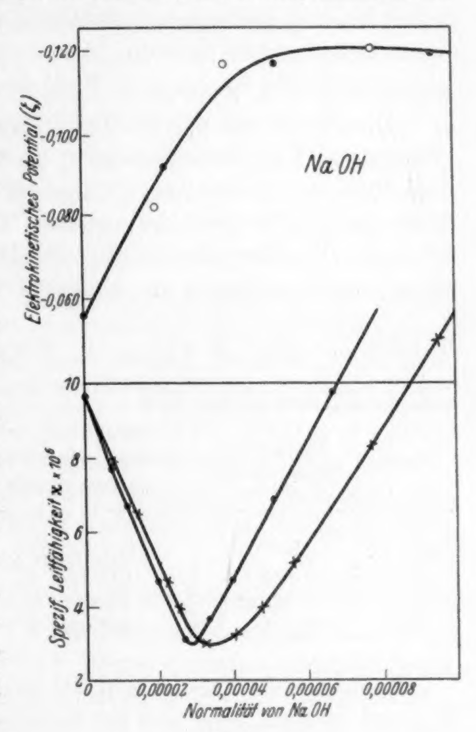


Fig. 3.

Durch diese Versuche zeigte sich die interessante Tatsache, dass beim Zufügen geringer, zur Neutralisation der freien Hexahydroxyplatinsäure ungenügender Mengen einer Base zu einem Platinsol diese sich zwischen der freien Säure und der sauren Oberfläche aufteilt, und dass gleichzeitig das elektrokinetische Potential der Teilchen zunimmt. Ebenso könnte man sagen, dass bei der teilweisen Neutralisation der Hexahydroxyplatinsäure das gebildete Salz eine hydrolytische Spaltung erfährt.

d) Messung der durch Neutralsalzzusatz entstandenen Säure. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitsänderungen bei der Zugabe steigender Mengen eines Salzes zu einem Platinsol und aus dem Vergleich mit einer Probe der durch Ausfrieren erhaltenen Zwischenflüssigkeit kann man auf die verschiedenen Stadien des Anwachsens der Acidität der kolloiden Lösung schliessen[1]). In Gegenwart von Salz

[1]) Die Ausführungen über solche Versuche sind im J. chem. Soc. London **1929**, 618 zu finden; weitere Details werden in Kürze noch publiziert werden.

kann das Zunehmen der Säure im Sol dem direkten Ionenersatz des Wasserstoffgegenions oder der hydrolytischen Spaltung am sauren Oxydanteil der Oberfläche zugeschrieben werden. Ob der Ionenersatz bei der Koagulation praktisch vollständig erfolgt, ist noch die Frage. Aber auf alle Fälle kann man mit Sicherheit schliessen, dass er bei hoher Salzkonzentration vollständig wird. In diesem Falle würden, wenn hydrolytische Spaltung nicht in Frage käme, alle Salze den genau gleichen Betrag an Säure in Freiheit setzen.

Die Messungen der in Freiheit gesetzten Säure sind in Tabelle 3 angegeben. Um Komplikationen zu vermeiden, wurden nur Chloride und Nitrate verwendet, bei denen der Nachweis gelingt, dass die Anionen dieser Salze keinesfalls von der Teilchenoberfläche aufgenommen werden. Die Methode erlaubt, die Daten mit einem befriedigenden Grad von Genauigkeit zu erhalten.

Tabelle 3. Durch Salze in Freiheit gesetzte Säure. (Alle Konzentrationen normal.)

Salz	Flockungskonzentration	Konzentration der bei der Kongulation freigesetzten H^+	Endkonzentration	Maximalkonzentration der freigesetzten H^+
$NaCl$ . . .	0·003	(0·000002?)	—	(0·000006?)
$BaCl_2$ . .	0.0002	0·000005	0·0014	0·000010
$AlCl_3$. . .	0·000024	0·000015	0·0011	0·000024
$AgNO_3$.	0·0003	0·000025	0·0020	0·000033

Es zeigt sich, dass sowohl bei der fällenden als auch bei höheren Konzentrationen verschiedene Salze ganz verschiedene Mengen von Säure in Freiheit setzen. Im allgemeinen scheint es, dass die grössere Säuremenge durch Salze mit höherwertigem Kation freigesetzt wird, die bekanntlich die stärker hydrolysierten sind (Silbernitrat verhält sich abnormal). Dieser Zusammenhang zeigt an, dass die hydrolytische Spaltung mehr und mehr den Ionenabtausch überwiegt, je höher die Wertigkeit des Kations des zugefügten Salzes ist.

e) Zurücktitrieren des Platinsols. Wenn eine Base, z. B. Bariumhydroxyd, einem Platinsol zugefügt wird, so reagiert sie sowohl mit der Säure an der Oberfläche der Teilchen als auch mit dem Oxyd. Wird nun ein solches Sol mit einer starken Säure, sagen wir Salzsäure, zurücktitriert, so wird die ursprüngliche Base an der Oberfläche zunehmend durch das H-Ion in der Lösung ausgetauscht. Man kann

dies auch so ausdrücken, dass die gebundene Base fortschreitend durch die zugefügte Säure neutralisiert wird. Aus dem Verlauf der Kurven beim Zurücktitrieren könnte man den Anteil der ursprünglich an der Oberfläche festgehaltenen Base bei einer beliebigen Säurekonzentration berechnen. Die Resultate zweier typischer Versuche bei Anwendung von Bariumhydroxyd und Natriumhydroxyd sind aus Tabelle 4 und Fig. 4 ersichtlich[1]).

Bei beiden Basen wird beobachtet, dass noch bei relativ hohen Säurekonzentrationen eine beträchtliche Menge der Base durch das Kolloid zurückgehalten wird. Wenn z. B. die zugefügte Base $Ba(OH)_2$ ist und mit Salpetersäure zurücktitriert wird, werden bei einer Konzentration der freien Säure von 0·00001 norm. nur 26 % des gebundenen Bariumhydroxyds wieder in die Lösung zurückgebracht. Bei Zunahme der freien Säure um 100 % (von 0·00001 auf 0·00002 norm.) werden weitere 41 % der Base neutralisiert. Der restliche Anteil, ungefähr 30 %, ist viel schwieriger zu entfernen. Denn beim Ansteigen der freien Säure um weitere 100 % auf 0·00004 norm. werden nur 9 % neuerlich neutralisiert. Daraus ist zu ersehen, dass auch noch bei beträchtlich hoher Säurekonzentration ein ansehnlicher Anteil der Base an der Oberfläche gebunden bleibt. In der Tat zeigt der aufsteigende Ast der Kurve, dass die letzten 25 % der Base besonders festgehalten werden.

Auf Grund von derartigen Versuchen mit Bariumhydroxyd nahm der Autor an (loc. cit.), dass 75 % der Base an das Oberflächenoxyd gebunden und dadurch leichter der Säurereaktion zugänglich seien. Die anderen 25 % der Oberfläche würden dann mit der Hexahydroxysäure verbunden sein und lediglich durch Ionenaustausch entfernt werden können. Das Bariumhydroxyd bedeckt dann wohl die ganze Oberfläche, aber die Vermutung lag nahe, dass die letzten 25 % dem Anteil der Oberfläche entsprechen, der aus der stabilisierenden Säure besteht. Diese Schlussfolgerung scheint jedoch nicht richtig zu sein, denn die Resultate, die nun mit Natriumhydroxyd (Fig. 4) erhalten wurden, geben sehr ähnliche Kurven und bei Anwendung der oben genannten Anschauung würde der aus der Säure bestehende Anteil der Oberfläche sich nur zu 5 % berechnen lassen. Man muss daher schliessen, dass diese Versuche in bezug auf die Säuremenge an der

[1]) Wegen der Berechnungen und experimentellen Einzelheiten siehe J. chem. Soc. London **1929**, 623.

Oberfläche keine vergleichbaren Werte ergeben. Sie zeigen jedoch ohne Zweifel, dass die Oberfläche des kolloiden Platins auch in saurer Lösung messbare Mengen einer Base festhalten kann. Das ist genau

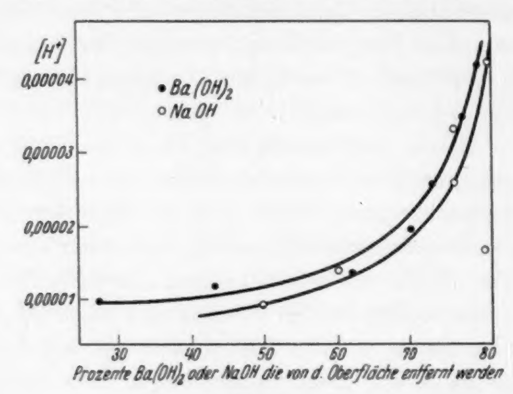


Fig. 4.

das, was in Anbetracht der Eigenschaft der Platinoberfläche, aus Neutralsalzen unter Bildung freier Säure Basen zu binden, zu erwarten war. Diese Ergebnisse lassen jedoch noch keine Entscheidung zwischen Ionenaustausch und hydrolytischer Spaltung zu.

Tabelle 4. Zurücktitrieren alkalischer Platinsole.

Bariumhydroxyd			Natriumhydroxyd		
1	2	3	1	2	3
$\frac{\text{Titriertes } Ba(OH)_2}{\text{Gesamt-}Ba(OH)_2}$ in Proz.	$[H^+] \cdot 10^5$	$\frac{[H^+]}{[Ba^{++}]}$ in Proz.	$\frac{\text{Titriertes } NaOH}{\text{Gesamt-}NaOH}$ in Proz.	$[H^+] \cdot 10^5$	$\frac{[H^+]}{[Na^+]}$ in Proz.
26	1·0	13	50	0·9	9
41	1·2	14	60	1·3	13
61	1·4	14	80	1·7	16
69	2·0	18	75	2·6	25
72	2·6	23	75	3·3	36
76	3·5	30	80	4·2	40
78	4·2	37	80	4·9	47

Kolonne 1 gibt das Verhältnis der durch die Säure von der Oberfläche entfernten zur gesamten, ursprünglich gebundenen Base an.

Kolonne 2 gibt die Konzentration der freien Säure nach Abzug der für die Neutralisation erforderlichen Menge.

Kolonne 3 gibt das Verhältnis der H-Ionenkonzentration zur Konzentration der gesamten vorhandenen Ba^{++}- oder Na^+-Ionen.

Die Wirkung der hydrolytischen Spaltung auf die Koagulation.

Die Theorie und die allgemeinen experimentellen Nachweise, die von DUCLAUX[1]), GOUY[2]), DEBYE und HÜCKEL[3]), BJERRUM[4]), PAULI und VALKO[5]) und PAULI und SCHMIDT[6]) stammen, machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass die kolloiden Teilchen durch Ionisation an ihrer Oberfläche sitzender ionogener Komplexe stabilisiert werden und zweitens, dass jede Zusammenziehung der diffusen Ionenatmosphäre eine Abnahme der Teilchenstabilität nach sich zieht und endlich zur Koagulation führt. An einem acidoiden Sol, wie es das Platinsol ist, wird diese Veränderung direkt durch Hinzufügen einer Säure hervorgerufen. Wenn jedoch andere Elektrolyte, nämlich Salze, hinzugefügt werden, dann wird das Wasserstoffgegenion teilweise oder ganz durch das zugefügte Kation ersetzt und es folgt wiederum Koagulation, sobald die Ionisation an der Oberfläche entsprechend zurückgedrängt wird.

Die Wirksamkeit der hydrolytischen Spaltung auf die Flockungswerte ändert sich mit dem Kation des koagulierenden Salzes.

a) Salze mit einwertigen Kationen. Freie einwertige Basen erhöhen die Zahl der Oberflächenkomplexe und damit die Ladung, die Stabilität und das elektrokinetische Potential. Bei Anwendung von Salzen solcher Basen wird die Wirkung der hydrolytischen Spaltung daher in derselben Richtung liegen. Die Zunahme der Ladung, der Stabilität usw. wird um so ausgesprochener sein, je schwächer die Säure des Salzes ist.

b) Salze mit zweiwertigen Kationen. Durch die gesteigerte Aufnahme zweiwertiger Basen an die Platinoberfläche und durch die von vornherein stärkere Hydrolyse zeigen Salze mit zweiwertigen Kationen eine viel weitergehende hydrolytische Spaltung. Aber die Ladungszunahme des Kolloids und die entsprechenden Peptisationsphänomene werden durch die gesteigerten interionischen Kräfte reichlich verdeckt. Die hydrolytische Spaltung wird daher bei Verwendung dieser Salze einen weniger ausgesprochenen Stabilisierungseffekt zeigen.

c) Salze mit dreiwertigen Kationen. Salze wie Eisenchlorid und Aluminiumchlorid verursachen Koagulation auf die nor-

---

[1]) DUCLAUX, J. Chim. physique **5**, 29. 1907. [2]) GOUY, J. Physique Rad. (4) **9**, 457. 1910. [3]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Z. **24**, 185. 1923. [4]) BJERRUM, Z. physikal. Ch. **110**, 656. 1914. [5]) PAULI und VALKO, Z. physikal. Ch. **121**, 161. 1926. [6]) PAULI und SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **129**, 199. 1927.

male Weise, nämlich durch Austausch ihres Kations gegen das Wasserstoffgegenion. Das neue Gegenion zeigt infolge seiner hohen Wertigkeit nur geringe Neigung zur Ionisation und infolgedessen eine starke flockende Wirksamkeit. Weiter werden durch die ausgeprägte Hydrolyse dieser Salze die Bedingungen für die hydrolytische Spaltung besonders günstig. Die neue, durch diese Reaktion gebildete ionogene Oberfläche besitzt also dreiwertige Gegenionen und trägt daher nicht weiter zur Stabilität durch Ladungserhöhung bei. Überdies werden durch Oberflächenreaktionen solcher Art noch ganz andere Effekte hervorgerufen und diese sollen im nun folgenden Abschnitt besprochen werden.

Die Umkehr des Ladungssinnes.

In Gegenwart von Salzen mit vielwertigem Kation können negative Kolloide eine Umkehrung ihres Ladungssinnes erfahren. Diese Erscheinung wurde zuerst von FRIEDEMANN und NEISSER[1]) beobachtet und wurde besonders durch BUXTON und TEAGUE[2]), BURTON[3]), POWIS[4]), FRIED und PAULI[5]) und FUCHS und PAULI[6]) untersucht.

Die Salze, die diese Umkehr bei negativen Kolloiden verursachen, Ferrichlorid, Aluminiumchlorid, Thoriumchlorid usw., sind alle selbst hydrolysiert und bilden dann positiv geladene kolloide Hydroxyde. Man glaubte deshalb, dass die Teilchen des negativen Kolloids durch dieses kolloide Hydroxyd eingehüllt und so das Vorzeichen des Sols umgekehrt würde. Es kann jedoch leicht gezeigt werden, dass diese Erklärung unrichtig sein muss. So ist z. B. eine frische Lösung von $FeCl_3$ weitaus besser imstande, die Umkehrung an einem kolloiden Platin zu bewerkstelligen als eines, das 1 Woche lang gestanden hatte; und doch enthält die letztere Lösung einen viel grösseren Prozentsatz an kolloidem Hydroxyd[7]). POWIS (loc. cit.) hat die gleiche Erschei-

[1]) FRIEDEMANN und NEISSER, Münch. med. Wochenschr. **51**, Nr. 11. 1903.
[2]) BUXTON und TEAGUE, Z. physikal. Ch. **57**, 64. 1906. [3]) BURTON, Phil. Mag. (6) **12**, 472. 1906. [4]) POWIS, Z. physikal. Ch. **89**, 91. 1915. [5]) FRIED und PAULI, Koll. Z. **36**, 138. 1925. [6]) FUCHS und PAULI, Kollch. Beih. **21**, 412. 1925.
[7]) Diese Ergebnisse zeigen also, dass das kolloide Hydroxyd nicht der primäre Grund der Koagulation sein kann. Der Autor hat als erster gefunden, dass frische Lösungen von $FeCl_3$, die einen geringeren Betrag von kolloidem Hydroxyd enthalten, besser koagulieren als die gealterte Lösung, und zweitens, dass Aluminiumchlorid, das weniger als Ferrichlorid hydrolysiert, eine stärkere flockende Wirkung hat. Überdies hat BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1095. 1904) gezeigt, dass zur Fällung von kolloidem Arsensulfid weniger Aluminiumchlorid als Aluminiumhydroxyd notwendig ist.

nung mit Thoriumnitrat beobachtet. Ferner haben KRUYT und VAN DER WILLIGEN (loc. cit.) nachgewiesen, dass bei Aluminium- und Thoriumsalzen die Zugabe von Salzsäure die Hydrolyse stark zurückdrängt und dennoch auf die Ladungsumkehr wirkungslos bleibt. Daraus schlossen sie, dass das kolloide Hydroxyd nicht der wirksame Bestandteil sein könnte. Auf Grund ähnlicher Ergebnisse vermuteten KRUYT[1]), POWIS[2]) und FREUNDLICH[3]), dass die Ladungsumkehr durch direkte Absorption des Kations (Fe^{+++}, Al^{+++} usw.) verursacht würde. Diese Erklärung bereitet jedoch ernstliche Schwierigkeiten. Erstens war der Autor nicht imstande, irgendeine Bestätigung für die Adsorption anorganischer Kationen an der Oberfläche von kolloidem Platin zu finden. Alle Versuche weisen darauf hin, dass die Oberfläche des kolloiden Platins saurer Natur ist, und dass es bei Reaktionen mit anorganischen Salzen lediglich das Anion der Elektrolyte ist (z. B. OH^-, CN^-), welches mit der Oberfläche reagiert. Die einzigen Wege, auf denen Kationen aufgenommen werden können, sind der Ersatz der an der Oberfläche sitzenden Wasserstoffionen oder durch hydrolytische Spaltung der Salze. Die Annahme, dass das Ferriion auch im physikalischen Sinn absorbiert wäre, ist überflüssig und geht über die Tatsachen hinaus. Weiterhin haben neue Arbeiten an reinen Platinsolen bestätigt, dass $FeCl_3$ die Umladung besonders begünstigt, während $AlCl_3$ bei keiner Konzentration die zweifache Stabilitätsgrenze zeigt. Dieser Unterschied im Verhalten zweier so typischer dreiwertiger Salze ist von grundlegender Wichtigkeit. Jede Erklärung, die auf der Adsorption des Ferriions und der geringeren Adsorption des Aluminiumions fusst, ist unbefriedigend und in Anbetracht aller Versuchsergebnisse unberechtigt.

PAULI und FUCHS (loc. cit.) haben die Aufmerksamkeit auf die Erscheinung gerichtet, dass Aluminiumchlorid in einem reinen Goldsol keine Umladung hervorruft. Sie fanden jedoch, dass beim Zufügen von Spuren von Natronlauge zum Sol das Aluminiumsalz die Fähigkeit, den Ladungssinn zu verändern, erhielt und sie erklären die Beobachtungen von BURTON über Umladungen auf diese Weise (loc. cit.). In Übereinstimmung damit fand der Autor, dass Aluminiumchlorid in etwas alkalischen Platinsolen die doppelte Stabilitätszone zeigt. Hingegen wäre die Schlussfolgerung, dass die Ladungsumkehr nur in

---

[1]) KRUYT, Koll. Z. **22**, 81. 1919. [2]) POWIS, loc. cit. [3]) FREUNDLICH, Kapillarchemie. 3. Aufl. 1923, S. 575.

alkalischen Lösungen eintreten kann, nicht zutreffend, denn es wurde bereits ausgeführt, dass Ferrichlorid, welches doch hydrolytisch sauer reagiert, ein sehr wirksam umkehrendes Reagens darstellt. Fig. 5 zeigt den Verlauf der ζ-Konzentrationskurven in einem reinen Platinsol bei Zugabe steigender Mengen einer frisch hergestellten Ferrichloridlösung. Der ausgiebige Umschlag im Potential und die Breite der stabilen Zone zeigen, wie wirksam $FeCl_3$ als umkehrendes Reagens ist. Diese bemerkenswerte Differenz im Verhalten der beiden dreiwertigen Salze legt verschiedene Vermutungen nahe und es scheint, als ob der Mechanismus der Ladungsumkehr unmittelbar mit einigen grundlegenden Unterschieden in den Eigenschaften von Ferrichlorid und Aluminium-

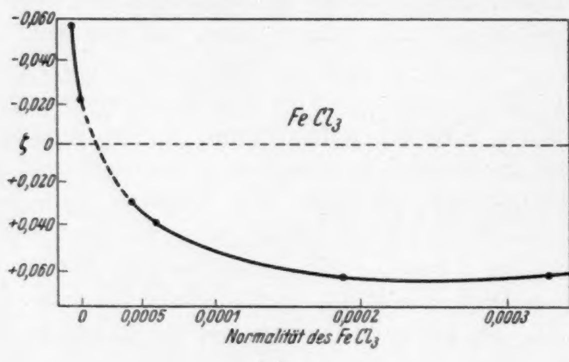


Fig. 5.

chlorid verknüpft wäre. Es zeigt sich also, dass weder die Adsorption des kolloiden Hydroxyds, noch die Adsorption der dreiwertigen Ionen selbst für die Umladung in Betracht kommen. Noch ist ferner der Ersatz des Wasserstoffgegenions für diesen Effekt verantwortlich zu machen, denn mit Aluminiumchlorid tritt ein solcher Austausch normal und vollständig ein und trotzdem erfolgt keine Umladung. Diese Betrachtungen lenken die Aufmerksamkeit auf die übrige mögliche Reaktion an der Oberfläche, nämlich die hydrolytische Spaltung der dreiwertigen Salze und die Adsorption ihrer hydrolytischen Spaltprodukte.

In Lösungen von Ferri- und Aluminiumchlorid wird für gewöhnlich die Base im ganzen als kolloides Hydroxyd betrachtet. Die Untersuchung des Hydrolyseverlaufs von Ferrichlorid hat jedoch bestätigt, dass dies nicht die einzige Form ist, in der das Hydroxyd bestehen kann. Hier tritt nun ein bedeutender Unterschied im Verhalten von Aluminiumchlorid und Ferrichlorid zutage. Die Hydrolyse des Alu-

miniumchlorids einerseits verläuft rasch und die ursprünglichen Spaltprodukte treten gleich zu dem kolloiden Hydroxyd zusammen[1]). Die Hydrolyse des Ferrichlorids andererseits verläuft langsam und anormal, denn die ursprünglichen Spaltprodukte der Hydrolyse haben während einer beträchtlichen Zeit unabhängige Existenz. Diese eigentümliche Reaktion wurde durch TIAN[2]), HEYMANN[3]) und durch den Autor untersucht (unveröffentlicht). SCHUKOV und SOKOLOVA[4]) und POWIS (loc. cit.) haben nachgewiesen, dass Thoriumnitrat derselben langsamen Hydrolyse unterliegt. Alle diese Beobachtungen stimmen darin überein, dass die beobachteten Veränderungen durch die langsame Kondensation der ursprünglichen Hydrolyseprodukte zu den kolloiden Hydroxyden zustande kommen. Solche Veränderungen können während Stunden und sogar Tagen beobachtet werden. HEYMANN nimmt weiter an, dass auch ein chemisches Altern vorkommt, und dass ein basisches Chlorid das erste Produkt der Hydrolyse sei. Die bemerkenswerte Affinität der Oberfläche der Platinteilchen zu Basen wurde bereits festgestellt und der Autor nimmt nun im Falle des $FeCl_3$ an, dass es die Reaktion der basischen, hydrolytischen Produkte an der Oberfläche ist, die die neue Oberflächenschicht und demgemäss die Umladung hervorrufen. Die folgenden Versuche bestätigen, dass eine solche Reaktion tatsächlich stattfindet.

Das besonders Charakteristische für die langsame Hydrolyse des Ferrichlorids ist das starke Ansteigen der Leitfähigkeit der verdünnten Lösung. Das beruht anscheinend auf dem Zusammentreten der anfänglichen Hydrolyseprodukte und dem Freisetzen von Salzsäure. TIAN (loc. cit.) stellte fest, dass dieses Anwachsen der Leitfähigkeit nicht eintritt, wenn die Teilchen am Zusammentreten verhindert werden. Nun wurde am kolloiden Platin gefunden, dass Ferrichloridlösungen, zum Sol zugefügt, das stete Steigen der Leitfähigkeit in viel geringerem Grade zeigen, als wenn das Ferrichlorid der intermicellaren Flüssigkeit zugesetzt wird. Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen wurde eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit um $4 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm während 15 Minuten beobachtet, wenn die Zugabe zum Sol erfolgte, während die Zunahme in der intermicellaren Flüssigkeit $11{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm betrug. Es scheint also, dass die Platinteilchen einen Teil der ursprünglichen Hydrolyseprodukte auf-

[1]) HEYMANN, Koll. Z. 48, 25. 1929. [2]) TIAN, J. Chim. physique 19, 190. 1921. Koll. Z. 31, 165. 1922. [3]) HEYMANN, Z. anorg. Ch. 171, 18. 1929. Koll. Z. 47, 48. 1929. 48, 25. 1929. [4]) SCHUKOV und SOKOLOVA, Koll. Z. 48, 71. 1929.

nehmen. Eine weitere Bestätigung wurde in der Tatsache gefunden, dass frisch bereitete Ferrichloridlösungen, die mehr an anfänglichen Hydrolyseprodukten enthalten als die gealterte Lösung, für die Umladung viel wirksamer sind.

Die wirkliche Konstitution des Moleküls, das mit der Oberfläche reagiert, ist ungewiss. Es könnte ein basisches Chlorid oder ein Komplex von der Formel $Fe(OH)_3 . Fe(OH)_2Cl$ sein. Auf alle Fälle fällt die Tatsache ins Auge, dass es die ursprünglichen Produkte der Hydrolyse sind, die die Ladungsumkehr bewirken.

Das Unvermögen von Aluminiumchlorid, den Ladungssinn reiner Sole umzukehren, muss der Tatsache zugeschrieben werden, dass hier die anfänglichen Spaltprodukte unmittelbar zu kolloiden Teilchen zusammentreten. In Gegenwart von Natronlauge wird jedoch eine gewisse Menge eines basischen Aluminiumsalzes gebildet [z. B. $Al(OH)_2Cl$] und Pauli[1]) hat vermutet, dass das der ionogene Komplex sei, welcher in diesem Falle die Umladung bewirkt. Der Autor ist der Ansicht, dass diese Anschauung richtig ist, und dass sowohl bei Ferri- wie bei Aluminiumchlorid die basischen Chloride der primäre Grund der Umladung sind.

Nach dem Vorausgegangenen kann man sich die Struktur des umgeladenen Platinteilchens vielleicht durch folgendes Schema darstellen:

$$\left[Pt \cdot yFe_2[Pt(OH)_6]_3 \cdot xPtO_2 \begin{matrix} \cdots OH \\ \cdots OH \end{matrix} \!\!> Fe\right]^{x+} \cdot xCl^-.$$

Es ist von Interesse festzustellen, dass der aufladende Komplex, das basische oder Oxychlorid, derselbe ist, der bei den kolloiden Hydroxyden selbst die Ladung und Stabilität bedingt.

Die Reaktionen zeigen, dass die umgeladenen Platinteilchen amphotere Eigenschaften, vergleichbar mit denen der kolloiden Hydrooxyde, haben. In Gegenwart einer geringen Menge freier Base und einer hohen Konzentration von Aluminiumchlorid, d. h. in saurer Lösung, erhält das Platinsol positive Ladung. Wenn z. B. die Lösung an Natronlauge 0·0003 norm. ist und 0·018 norm. an Aluminiumchlorid, so ändert sich das ζ-Potential von $-0{\cdot}063$ auf $+0{\cdot}058$.

In alkalischer Lösung erhält das Sol jedoch einen streng negativen Charakter. So erhält z. B. ein Platinsol beim Zufügen von 0·00064 äquivalentem Ferrichlorid eine Umladung des ζ-Potentials von

[1]) Pauli und Valko, Elektrochemie der Kolloide, S. 212. Wien 1929.

-0.063 auf $+0.064$; wenn aber die Lösung jetzt alkalisch gemacht wird, 0·0033 norm. an Natronlauge, dann wechselt das Vorzeichen des ζ-Potentials neuerdings und dieses erreicht den Wert -0.070.

Diese Umladungen werden gegenwärtig einer systematischen Untersuchung unterzogen.

Zusammenfassung.

Platinsole haben für anorganische Basen eine starke Affinität, hingegen keine messbare für Säuren. Daher muss in Gegenwart von Salzen hydrolytische Spaltung erwartet werden. Es wird zwischen Ionenaustausch und hydrolytischer Spaltung unterschieden und die Versuche ergeben, dass beide an der Oberfläche des kolloiden Platins eintreten.

Die Wirksamkeit der hydrolytischen Spaltung auf Koagulation und Stabilität wird ausgeführt.

Die durch Ferri- und Aluminiumchlorid hervorgerufene Umkehr des Ladungsvorzeichens kann weder dem hydrolytisch entstandenen kolloiden Hydroxyd, noch einer Adsorption des Kations, noch einem Ionenaustausch zugeschrieben werden. Es wird gezeigt, dass diese eine Folge der Reaktion des hydrolytisch entstandenen basischen Salzes mit der sauren Oxydoberfläche des Kolloids sein muss. In Ferrichloridlösungen ist dieses Salz direkt durch die Hydrolyse vorhanden, in Aluminiumchloridlösungen hingegen ist es in keiner genügenden Menge anwesend, ausser bei Zugabe einer geringen Menge Lauge.

Der Autor ist der Verwaltung des Endowment Fund, der Vereinigung für wissenschaftliche und industrielle Forschung des Commonwealth of Australia für die Bewilligung des Einkaufs des in dieser Arbeit verwendeten Platins zum Dank verpflichtet.

Adelaide (Südaustralien), Universität.

Zur Lokalstromtheorie der Korrosion und Passivität.

Von

F. Tödt.

(Eingegangen am 14. 5. 30.)

Die Korrosion von Metallen ist in schwach alkalischen, neutralen und schwach sauren, der Luft zugänglichen Lösungen durch Lokalströme bedingt, deren Grösse in erster Linie von der den Kathodenvorgang depolarisierenden Sauerstoffmenge abhängt. Die Kathodenflächen sind beim Eisen mit den Oxydhäuten identisch, welche auch das aktive Eisen grösstenteils bedecken. Die Bedeutung der Lokalströme zwischen diesen Oxydhäuten und den freiliegenden Metallflächen für die Erklärung der Passivität und der periodischen Erscheinungen wird erörtert.

Die Korrosion einer Eisenoberfläche, die mit einer wässerigen Lösung in Berührung steht, findet ihre allgemein anerkannte Erklärung durch Lokalströme. Auf den Mechanismus der Lokalelemente, wobei sich Eisen auflöst und Wasserstoffionen abgeschieden werden, soll im folgenden näher eingegangen werden.

Die Anhäufung molekularen Wasserstoffs an der Kathode erniedrigt den Potentialunterschied zwischen den Elektrodenflächen, wirkt also korrosionshemmend. In genügend sauren Lösungen kommt es zur Wasserstoffentwicklung, wobei die Geschwindigkeit der Reaktion $2H = 1H_2$ von der Überspannung abhängt. Praktisch ist dieser Fall bei der Korrosion nur ausnahmsweise von Bedeutung, weil in weniger sauren, neutralen und schwach alkalischen Lösungen die Potentialdifferenz zur Abscheidung von Wasserstoff unter Atmosphärendruck nicht ausreicht.

Unter solchen Umständen kann die Betätigung des Lokalelements nur erfolgen, wenn ein Verbrauch von Wasserstoff unter geringem Druck ermöglicht wird. Dies geschieht bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln, wie z. B. beim Zutritt von Luftsauerstoff. Diese Wirkung des gelösten Sauerstoffs ist in den meisten Fällen für den Korrosionsvorgang massgebend.

Hierbei erfolgt die Bruttoreaktion: $2H + O = H_2O$. Dieser Prozess scheint in mehreren Stufen stattzufinden. Sichergestellt ist auch am Eisen die primäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd[1]).

Die bisher unternommenen Versuche, die bei der Metallauflösung vorhandenen Lokalelemente durch galvanische Ketten nachzuahmen,

[1]) H. Wieland, Lieb. Ann. **469**, 258. 1929.

erstrecken sich lediglich auf Metallkombinationen, bei denen eine direkte Wasserstoffentwicklung stattfindet[1]). Man kann jedoch die Versuchsbedingungen dem Fall der Metallkorrosion ohne Wasserstoffentwicklung angleichen. Dazu muss man anstatt des bisher meist untersuchten Elementtyps Zink—Säurelösung—edleres Metall Kombinationen bilden, bei denen der Druck des entwickelten Wasserstoffs unter 1 Atm. bleibt. Es gelingt auf diese Weise ohne Schwierigkeit, galvanische Ketten herzustellen, welche ein natürliches Modell der die Korrosion bedingenden Lokalelemente darstellen und deren Stromlieferung ebenso wie bei der Korrosion in erster Linie von der depolarisierenden Sauerstoffmenge abhängt[2]).

Die in solchen Zellen in einer bestimmten Zeit sich auflösende Metallmenge ist durch die als Depolarisationsstrom direkt messbare Sauerstoffmenge gegeben, welche an die mit der Lösungselektrode in leitender Verbindung stehende edlere Elektrode gelangt. Eine Verringerung des Sauerstoffgehalts oder seine Entfernung durch Auskochen oder durch Reduktionsmittel führt zu einer entsprechenden Verringerung des Stromes[3]). Dagegen erweist sich die Wasserstoffüberspannung an der edleren Metallfläche, der p_H-Wert, sowie der innere Widerstand der Lösung innerhalb weiter Grenzen gegenüber der Sauerstoffdiffusion von untergeordneter Bedeutung, gleichgültig ob Platin, Kupfer, Blei, Eisen, Cadmium, Kohle oder Arsen als Kathoden benutzt werden. Über den Mechanismus der Depolarisierung durch den gelösten Sauerstoff lässt sich kaum etwas Abschliessendes sagen. Die Energiebilanz der in Betracht kommenden Prozesse scheint dafür zu sprechen, dass es sich nicht um die Reduktion intermediär gebildeter Oxyde, sondern um die Bindung von adsorbierten Sauerstoffmolekülen durch entladene Wasserstoffionen handelt:

$$2H + O_2 = H_2O_2 + \text{etwa } 140\,000 \text{ cal}$$

Hierfür spricht auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Depolarisation. Während nämlich die Bildung und das Verschwinden fester Phasen zu Reaktionshemmungen Anlass geben müsste, sind Überschreitungserscheinungen nicht zu beobachten[4]).

---

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Ch. **128**, 369 bis 393. 1927. [2]) F. Tödt, Z. Elektrochem. **34**, 586 bis 595. 1928. [3]) F. Tödt, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1929**, Techn. Teil, S. 680 bis 695. [4]) M. Volmer, Z. Elektrochem. **1929**, Bunsenvortrag.

Da sich auch die Korrosion von Eisen durch derartige Modellversuche nachbilden lässt, liegt die Frage nahe, ob die von Eisen in Verbindung mit edleren Metallen gelieferte Stromstärke als Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit anzusehen ist.

Zur Prüfung dieser Frage wurde der durch Korrosion bedingte Gewichtsverlust von Blumendraht ohne Berührung mit edleren Metallen mit derjenigen Stromstärke verglichen, die zwischen Blumendraht und Platin in der gleichen Lösung gemessen wird. Hierbei ergab sich weitgehende Proportionalität zwischen der aus der Stromstärke errechneten und der gewichtsanalytisch festgestellten Korrosion in Leitungswasser, Salzlösungen, sowie in verschiedenen Pufferlösungen[1]).

Der Proportionalitätsfaktor ist 1, wenn man die korrodierende Eisenfläche auf eine ebenso grosse Kathodenfläche bezieht. Eine experimentelle Stütze dieses Befunds liefern auch die Untersuchungen von BAUER[2]), welcher aus der Messung der EMK und der Widerstände von Eisen—Zink-Ketten diejenige Stromstärke errechnete, die nötig ist, um das Rosten des Eisens in dieser Kombination zu verhindern. Hierzu muss die durch das Zink bewirkte Wasserstoffentwicklung genügend gross sein, um den an die Eisenfläche herandiffundierenden Sauerstoff unschädlich zu machen. Die so gefundene Stromstärke betrug im Mittel $1{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$ Amp./cm^2, während der gewichtsanalytisch gefundene Korrosionsverlust des sich selbst überlassenen Eisens einer Stromstärke von $1{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$ Amp./cm^2 entsprach. Die somit einwandfrei festgestellte Übereinstimmung der Stromstärke des Korrosionsmodells mit dem durch die Lokalelemente hervorgerufenen Gewichtsverlust lässt sich als eine notwendige Folge der Sauerstoffdepolarisation verstehen, wenn folgende beiden Bedingungen erfüllt sind:

1. An die edlere Fläche muss ebensoviel Sauerstoff diffundieren, wie an eine gleichgrosse Fläche desjenigen Metalls, dessen Korrosion gemessen werden soll.

2. Der Ablauf des Anodenvorgangs darf nicht durch die Erhöhung der Stromdichte gestört sein.

Diese Voraussetzungen treffen beim Eisen zu. Sie bilden die Grundlage für eine einfache Messmethode zur Bestimmung der Korro-

---

[1]) F. TÖDT, Z. Elektrochem. **34**, 853 bis 857. 1928. [2]) O. BAUER, Mitt. a. d. Materialprüfungsamt **36**, 114 bis 208. 1918.

sionsgeschwindigkeit, die darauf beruht, dass der Kathodenvorgang an eine edlere Metallfläche verlegt wird. Man braucht zu diesem Zweck nur das auf Korrosion zu untersuchende Eisen mit einer Platinfläche von bekannter Grösse zu einem galvanischen Element zu verbinden. Die Stromstärke gibt dann die Korrosion einer Eisenfläche an, welche dieselbe Form und Grösse besitzt wie die benutzte Platinfläche. Diese Stromstärkemessung kann zur Kennzeichnung des Verhaltens von Metalloberflächen gegen Lösungen geeigneter sein als die Potentialmessung, welche nur über Gleichgewichtszustände Auskunft zu geben vermag, nicht aber darüber, mit welcher Geschwindigkeit ein Vorgang wirklich eintritt. Die praktische Bedeutung dieser Tatsache für die Korrosions- und Oberflächenprüftechnik von Metallen ist an anderer Stelle erörtert[1]).

Die Äquivalenz einer korrodierenden Eisenfläche mit einer gleichgrossen edleren Metallfläche des Modellelements nötigt zu der Folgerung, dass praktisch die ganze Fläche des korrodierenden Eisens kathodisch ist und für die Anodenfläche nur ein geringer Bruchteil übrigbleibt.

Es blieb bisher die Frage unerörtert, wodurch sich die anodischen Flächen des Eisens von den kathodischen unterscheiden.

Die Lokalelementtheorie der Auflösung von Metallen muss entweder an der Oberfläche des reinen Metalls Bezirke mit verschieden edlem Charakter oder die Anwesenheit von edleren Verunreinigungen metallischer Natur postulieren. Es ist beim Eisen wahrscheinlich, dass die im Kristallgefüge vorkommenden natürlichen oder durch Bearbeitung hervorgerufenen Unterschiede des Potentials verschiedener Stellen für die Selbstauflösung nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen, eine Annahme, welche durch die weiter unten mitzuteilenden Tatsachen gestützt wird.

Würde man für die zweite Möglichkeit die Anwesenheit edlerer Metalle für erforderlich halten, so wäre aus den oben mitgeteilten Versuchen die Schlussfolgerung zu ziehen, dass fast die gesamte Eisenoberfläche mit einer Deckschicht edleren Metalls belegt sein müsste. Demgegenüber ist jedoch festzustellen, dass in den benutzten Lösungen edle Verunreinigungen sorgfältig vermieden waren, und dass auch die bisher vorhandenen Ergebnisse der Korrosionsforschung hierfür keinen Anhaltspunkt bieten.

---

[1]) F. Tödt, Chemische Apparatur **15**, Korrosion **1928**, 37. Korrosion und Metallschutz **5**, 169 bis 174. 1929. Die Wärme **52**, 796. 1929.

Dagegen besteht die Möglichkeit, dass die mit Sauerstoff behafteten Teile der Oberfläche durch die Adsorption veredelt werden und nach Art einer Sauerstoffelektrode wirken. Die Bedeckung mit Sauerstoff hätte man als Vorstufe für die Bildung von mehr oder weniger zusammenhängenden Oxydhäuten anzusehen, die bei genügend hohem Sauerstoffdruck als feste Schichten zur Abscheidung gelangen. Diese Anschauung findet in den neueren Ergebnissen von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER[1]) eine starke Stütze. Die Tatsache, dass der weitaus grösste Teil der Oberfläche des Eisens auch im aktiven Zustand mit einer porösen Oxydschicht bedeckt ist, wurde bereits 1906 von HABER[2]) durch beweiskräftige Indizien sichergestellt. Es liegt in Übereinstimmung mit EVANS[3]) nahe, derartige Oxydhäute als die kathodisch wirksamen Teile der Eisenoberfläche anzusprechen. Den metallischen Charakter passivierender Oxydhäute betont ebenfalls KISTIAKOWSKY[4]).

Mit dieser Theorie gewinnt man zugleich eine zwanglose Deutung für die Passivität des Eisens, die eintritt, wenn die vorher teilweise poröse Oxydhaut lückenlos geschlossen ist.

Dafür, dass das aktive Eisen zum grössten Teil mit Oxydhäuten bedeckt ist, sind in letzter Zeit immer mehr Beweise erbracht worden. Eine Isolierung dieser Oxydhäute ist EVANS[5]) nach verschiedenen Methoden gelungen, so dass er ihr spezifisches Verhalten untersuchen konnte. Derartige Häute können sowohl durch direkte Einwirkung des Luftsauerstoffs unter Ausschluss von Feuchtigkeit entstehen, als auch in der Lösung durch Einwirkung von gelöstem Sauerstoff sowie anderen Oxydationsmitteln. Ihre Beschaffenheit erweist sich in hohem Mass als abhängig von der Dauer der Sauerstoffeinwirkung, mit der die Regelmässigkeit sowie die Schutzwirkung für die Unterlage und die Fähigkeit zur Passivierung zunimmt.

Die kathodische Oxydhaut des Eisens ist scharf zu unterscheiden von den meist mit Rost bezeichneten, an Eisenflächen sichtbaren Oxyden bzw. Hydroxyden. Letztere werden, wie EVANS[5]) zeigen konnte, durch $^1/_{10}$ norm. Salzsäure gelöst, während dieselbe Säure die eigentliche Oxydhaut selbst nicht angreift. Die sichtbaren Oxydhäute

---

[1]) H. FREUNDLICH, G. PATSCHEKE und H. ZOCHER, Z. physikal. Ch. **128**, 321 bis 344. 1927. [2]) F. HABER, Z. Elektrochem. **12**, 49, 74. 1906. [3]) U. R. EVANS, J. Am. chem. Soc. **51**, 92 bis 127. 1929. J. chem. Soc. London **131**, 1020 bis 1040. 1927. [4]) W. KISTIAKOWSKY, Z. Elektrochem. **31**, 625 bis 631. 1925. [5]) U. R. EVANS, J. chem. Soc. London **131**, 1020 bis 1040. 1927.

auf dem Eisen, sei es, dass sie durch Erhitzen (Anlauffarben) oder durch Korrosion erzeugt sind, besitzen keine passivierende Wirkung. Eine schützende, zur Passivität führende Oxydhaut ist unsichtbar.

Für die passivierbaren Metalle ist das gelegentliche Auftreten periodischer Lösungsvorgänge charakteristisch, welche mit entsprechenden Schwankungen des Elektrodenpotentials verknüpft sind. Diese Erscheinungen können bei polarisierten wie auch bei sich selbst überlassenen Metalloberflächen zustandekommen, wenn die aktivierenden und passivierenden Einwirkungen sich ungefähr die Waage halten. Als aktivierende Einwirkung sind hierbei die Abnahme des Sauerstoffdruckes und die Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration, als passivierend die Zunahme des Sauerstoffdruckes und die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration in Betracht zu ziehen.

Bei anodischer Polarisierung einer anfänglich aktiven Eisenelektrode wird das Potential mit steigender Konzentration der Ferroionen allmählich edler. Nach Überschreitung des Löslichkeitsprodukts erfolgt sehr bald die Abscheidung von Ferrohydroxyd. Diesen Prozess begleitet unter verminderter Lösungsgeschwindigkeit des Eisens die Bildung von Ferri-Ionen und sodann das Ausfallen von Ferri-Hydroxyd, das möglicherweise mit dem Ferrohydroxyd teilweise Mischkristalle bildet. Nachweislich entsteht in der Folge, wahrscheinlich durch kataphoretische Wasserentziehung begünstigt, die zunächst poröse Oxydhaut metallischen Charakters[1]). An dieser Oxydhaut kann nunmehr ein neuer Elektrodenvorgang einsetzen, die Abscheidung von molekularem Sauerstoff, die als Vorbedingung der Passivierung anzusehen ist, d. h. dafür, dass die vorher noch offenen Poren möglicherweise durch Oxydation des metallischen Eisens geschlossen werden. Damit wird die Sauerstoffabscheidung zum einzigen Elektrodenvorgang. In dem Masse, wie infolgedessen der Säuregehalt der Anodenflüssigkeit steigt, wächst die Löslichkeit der Oxydhaut, so dass es erneut zur Porenbildung kommt.

In ähnlicher Weise können die periodischen Lösungsvorgänge an in Salpetersäure tauchenden Eisenflächen erklärt werden. Bei der Oxydation des zunächst aktiven Eisens sinkt der Wasserstoffionengehalt der Lösung in unmittelbarer Nähe der Oberfläche. Die Poren schliessen sich und die Oxydhaut bleibt solange erhalten, bis durch den Konzentrationsausgleich infolge Diffusion die Löslichkeit der

---

[1]) H. Hüttig und A. Zörner, Z. Elektrochem. **36**, 259. 1930.

Deckschicht erreicht wird. Sobald sich die ersten Poren gebildet haben, kann das Spiel von neuem beginnen.

Besonders einfach wird für die Lokalstromporentheorie die Erklärung des plötzlichen, explosionsartigen Aktivwerdens passiver Oberflächen. Die Stromstärke der Lokalströme hängt, da es sich um Depolarisationsströme handelt, von der Oberflächengrösse der edleren Fläche ab und ist in weiten Grenzen unabhängig von der unedleren Fläche. Wir haben aber eine sehr grosse edlere Fläche (die Oxydhaut), so dass die minimale unedlere Fläche, nehmen wir an, eine Pore, relativ viel Strom liefern kann. Der damit verknüpfte Verbrauch an Oxydationsmitteln begünstigt eine fortschreitende Aktivierung. Während beim kontinuierlichen Verlauf der Lokalströme die diffundierende Sauerstoffmenge die Stromstärke begrenzt, kann beim Verschwinden der Passivität der erste Stromstoss um ein Vielfaches stärker sein, da sich inzwischen das Oxydationsmittel an der Oberfläche angereichert hat.

Von den durch die Porentheorie verständlichen Tatsachen ist die von Wolf Johannes Müller[1]) gegebene Theorie der Passivität, welche nur auf nichtleitende Deckschichten anwendbar ist, scharf abzugrenzen. Die hier behandelten Passivitätserscheinungen bedürfen nicht die von W. J. Müller geforderte Existenz einer besonderen passiven Modifikation des metallischen Zustands.

Meinem Freunde H. Cassel bin ich für wertvolle Ratschläge zu grösstem Dank verpflichtet.

1) W. J. Müller, Z. Elektrochem. **34**, 571 bis 586. 1928.

Das elektrokinetische Potential nach der Methode der Strömungspotentiale.

Von

Hilary Lachs und Joseph Biczyk.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 30.)

Die in mancher Hinsicht verbesserte Methodik der Strömungspotentiale erlaubte, eine genauere Bestimmung des elektrokinetischen Potentials an den Grenzflächen Glas—Wasser und Glas—Alkalichloridlösungen durchzuführen. Es wurde eine starke Abhängigkeit des Potentials vom Kohlendioxydgehalt bei Wasser, das Auftreten der Maxima des ζ-Potentials bei den sämtlichen untersuchten Salzen festgestellt.

Die Abhängigkeit zwischen dem elektrokinetischen und dem Strömungspotential ist bekanntlich durch die Helmholtzsche Formel dargestellt

$$\zeta = \frac{E}{P} \cdot \frac{4\pi\eta\varkappa}{D},$$

wo ζ das elektrokinetische Potential, E das Strömungspotential, P den Druck, η die innere Reibung, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit, D schliesslich die Dielektrizitätskonstante bezeichnet.

Die Strömungspotentiale für Lösungen können im Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis 10^{-2} Mol im Liter gemessen werden. Über die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials an der Grenzfläche Glas—Lösung von der Konzentration der Lösung bei höheren Konzentrationen sind wir ungefähr experimentell orientiert; über die äusserst verdünnten Lösungen liegen hingegen nur spärliche und voneinander abweichende Angaben vor. Freundlich und Ettisch[1]) stellten auf Grund von Messungen der Strömungspotentiale für mehrere Lösungen ein Anwachsen des elektrokinetischen Potentials mit steigender Konzentration, einen Übergang durch ein Maximum und dann ein wiederholtes Sinken bei höheren Konzentrationen fest. Dies lässt sich im Zusammenhang mit den Erwägungen von Stern[2]) erklären, der auf Grund der Theorie der starken Elektrolyte von Debye und Hückel derartige Verhältnisse voraussieht. Nach Kruyt und van der Wil-

[1]) H. Freundlich und G. Ettisch, Z. physikal. Ch. **116**, 401. 1925.
[2]) O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.

LIGEN[1]) weisen die Alkalichloride kein Maximum des nach derselben Methode gemessenen elektrokinetischen Potentials auf, wenn man von einem unbedeutenden Anwachsen des Potentials im Falle des Kaliumchlorids absieht; die Zugabe eines Elektrolyten zieht im ganzen Konzentrationsbereich eine Abnahme des Potentials nach sich.

Was den Wert des elektrokinetischen Potentials für reines Wasser betrifft, so kann man darüber in der Literatur äusserst divergenten Daten begegnen; eigentlich wurde diesem Problem, obwohl es von grosser Bedeutung ist, bisher nicht die Beachtung geschenkt, die es beanspruchen darf.

Die schon früher beschriebene[2]) und in den letzten Jahren, wie wir glauben, von uns in manchem wesentlichen Punkt verbesserte Methodik der Messungen liess uns hoffen, dass es uns gelingen wird, zur Aufklärung der oben berührten Probleme Einiges von mehr quantitativem Charakter beizutragen.

Die Methodik.

Bei den Messungen der Strömungspotentiale muss man in erster Linie damit rechnen, dass die betreffenden Ströme äusserst schwach sind. Daher haben wir schon in unseren früheren Arbeiten[3]) auf die Notwendigkeit der Isolation und des Schutzes vor elektrostatischen Einflüssen hingewiesen.

Nach einer eingehenden Nachforschung in der Literatur hat es sich herausgestellt, dass sich schon frühere Forscher, wie HAGA[4]), CLARK[5]) und DORN[6]), viel Mühe gaben, um konstante Werte für die Strömungspotentiale erreichen zu können. HAGA, der schon elektrostatische Hüllen benutzte, schreibt darüber folgendes: „Diese Unregelmässigkeiten (die Schwankungen der Ausschläge des Quadrantenelektrometers) konnten wohl nicht anders erklärt werden als dadurch, dass äussere elektrische Kräfte influenzierend wirkten, so dass die Elektrizität durch den grossen Widerstand des Wassers nicht zur Erde abfliessen konnte. Wurde nämlich eine kleine Elektrisier-

---

[1]) H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN, Koll. Z. **45**, 307. 1928. [2]) H. R. KRUYT, Koll. Z. **22**, 81. 1918. H. FREUNDLICH und P. RONA, Ber. Berl. Akad. **20**, 397. 1920. H. LACHS und J. KRONMAN, Bl. Intern. Acad. Polonaise (A) **1925**, 289. H. LACHS und J. BICZYK, Physikal. Z. **28**, 556. 1927. H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN, loc. cit. [3]) H. LACHS und J. KRONMAN, loc. cit. H. LACHS und J. BICZYK, loc. cit. [4]) H. HAGA, Wied. Ann. **2**, 326. 1877. [5]) J. W. CLARK, Wied. Ann. **2**, 335. 1877. [6]) E. DORN, Wied. Ann. **9**, 513. 1880.

maschine in der Nähe in Wirksamkeit gebracht, so hatte man dieselbe Erscheinung. Ich war deshalb genötigt, alle Drähte von A und B (den Elektroden) zum Kommutator, von diesem zum Elektrometer, und die Kapillarenröhren mit zur Erde abgeleiteten Leitern zu umgeben." Trotzdem konnte Haga keine befriedigenden Resultate erzielen infolge anderer Schwierigkeiten, über die er sich in folgender Weise äussert: „Bei meinen Vorversuchen hat sich der Einfluss der Beschaffenheit der inneren Röhrenwand sehr bemerklich gemacht. Um also bei verschiedenen Röhren diese Beschaffenheit möglichst gleich herzustellen, habe ich durch Herrn Geissler in Berlin Kapillarröhren aus demselben Hafen anfertigen lassen. Es ist mir auch mit diesen Röhren nicht gelungen, eine einfache Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Röhrenweite zu finden, wieviel Röhren ich auch untersucht habe. Nur Teile desselben Rohres gaben gleiche Potentialdifferenzen, wenn man aber von verschiedenen gleich weiten Röhren gleiche Stücke nimmt und bei gleichem Druck dasselbe Wasser durchpresst, so war die Potentialdifferenz immer eine andere."

Aber auch in den neueren Untersuchungen lässt sich kein beträchtlicher Fortschritt hinsichtlich der Methodik feststellen. In seiner zweiten, im Jahre 1928 veröffentlichten Abhandlung über die Strömungspotentiale berücksichtigt Kruyt den Einfluss der Isolation. Seine Anordnung war jedoch nicht ganz zuverlässig in dieser Richtung. Kruyt selber ist sich dessen bewusst und schreibt folgendes: „Nichtsdestoweniger war das Messen während der Sommermonate fast unmöglich, die meisten Untersuchungen sind daher zwischen November und Mai bei Zentralheizung, wenn Temperaturschwankungen und Feuchtigkeit in dem Zimmer gering waren, angestellt."

In den seit einigen Jahren mit manchen Unterbrechungen in unserem Laboratorium unternommenen Untersuchungen über die Strömungspotentiale ist es uns, unserer Meinung nach, gelungen, einige Bedingungen festzustellen, welche reproduzierbare Werte zu erhalten gestatten und die Unabhängigkeit der Ergebnisse von nicht definierten Faktoren, welche die bisherigen Untersuchungen dieser Erscheinung beeinflussten, gewähren.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt.

Die Flüssigkeit wird unter dem Druck des aus der Bombe (1) austretenden Stickstoffs durch die Kapillare (2) aus der Flasche (9) in die Flasche (10) gepresst; die dabei entstehende Potentialdifferenz wird nach der Kompensationsmethode gemessen, unter Anwendung

der nicht polarisierbaren Kalomelelektroden (3—3) und des LIPPMANNschen Kapillarelektrometers (4) als Nullinstrument.

Die Elektrode besteht aus einer kleinen, mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehenen Glaskugel, die am Ende eines Glasrohres von 0·6 cm Durchmesser und etwa 12 cm Länge ausgeblasen ist. Sie wird mit etwas Quecksilber und mit Kalomel gesättigter 0·1 norm. KCl-Lösung beschickt, das Rohr wird mit Agar-Agar gefüllt. Um die Diffusion von KCl in die untersuchte Lösung möglichst zu verhindern, wird das Rohr über dem Agar dicht mit einem Korkpfröpfchen verschlossen. Diese einfache Elektrodenform erwies sich als sehr zweck-

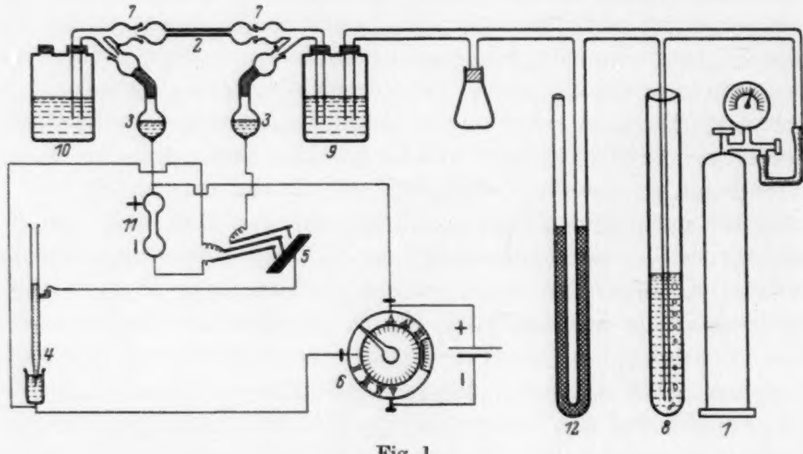


Fig. 1.

mässig. Das LIPPMANNsche Elektrometer wurde in seiner ursprünglichen Form verwendet, die bis auf etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Volt empfindlich ist.

Die Elektroden, das Elektrometer, wie auch sämtliche andere Teile der Apparatur, welche sich in dem Stromkreis befanden, wurden elektrostatisch vor Kapazitätsänderungen geschützt. Sämtliche Leitungsdrähte waren von mit Paraffin gefüllten, geerdeten Metallröhren umgeben.

Es wurde ein speziell konstruierter Quecksilberumschalter (5) verwendet, der die Einschaltung der Elektroden (3—3) bzw. des Normalelements (11) gestattete. Dieser Umschalter (Fig. 2) besteht aus einer Ebonitplatte ($6 \times 3{\cdot}5 \times 1{\cdot}5$ cm) mit länglicher, mit Quecksilber gefüllter Vertiefung Cz und aus drei Metallgabeln l_1, l_2 und l_3, in denen drei Metallbalken drehbar in senkrechter Ebene befestigt sind. Im

Ruhezustand sind die zwei seitlichen Balken durch die Federn s gehoben, während der mittlere eine horizontale Lage annimmt, so dass der Metallstift k_2 im Quecksilber ruht. Wird einer der seitlichen Balken (mittels seines Ebonittasters P_1 bzw. P_2) hinuntergedrückt, so wird der entsprechende Metallstift k_1 bzw. k_3 in das Quecksilber eingetaucht, während gleichzeitig der mittlere Stift k_2 aus dem Quecksilber gehoben wird, durch den Druck des Ebonitstiftes a_1 bzw. a_4 des seitlichen Balkens auf den Ebonitstift a_2 bzw. a_3 des mittleren. Durch Anwendung des obigen Umschalters mit Quecksilberkontakten konnte man die nicht hinreichend sicheren Verbindungen durch Kontakt von Metallflächen (wie beim Morse-Schlüssel) vermeiden. Der Umschalter wurde in einem als elektrostatische Hülle wirkenden Metallkästchen angebracht.

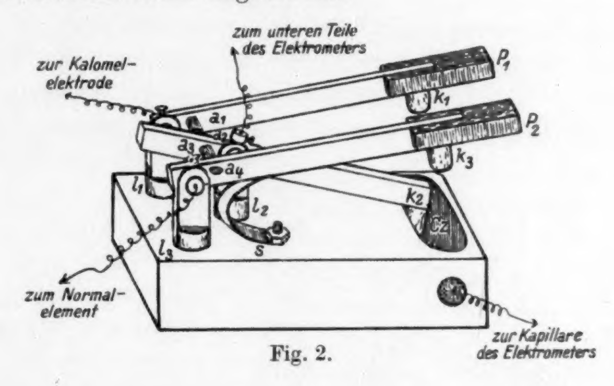


Fig. 2.

Eine gewöhnliche Messbrücke erwies sich für unsere Zwecke als ungeeignet. Infolge ihrer Form und Dimensionen ist es nicht möglich, die Brücke während der Messungen in ein elektrostatisches Gehäuse einzuschliessen, um konstante Kapazität zu sichern. Aus diesem Grunde waren wir genötigt, eine unseren Zwecken angepasste Brücke zu konstruieren. Bei der von uns benutzten Messbrücke (6) wird das Längenverhältnis der beiden Brückenzweige durch Ein- bzw. Ausschaltung der entsprechend angebrachten Widerstände und durch Verschieben eines Gleitkontakts bewirkt. Das Prinzip derselben ist aus Fig. 3 ersichtlich.

An die Enden eines über eine Millimeterskala gespannten 20 cm langen Drahtes sind je vier einander gleiche Widerstände, etwas kleiner als der Widerstand des Drahtes, in Reihe geschaltet. Die einzelnen Widerstände sind miteinander vermittels eiserner, mit Queck-

silber gefüllter Näpfchen verbunden (*I*, *II*, *III*, *IV*, *V*). Überträgt man die Stifte *N*—*N*, mit denen die Enden der Leitungsdrähte verbunden sind, aus den Näpfchen *I*—*I* in *II*—*II*, *III*—*III* usw., so wird der Widerstand des linken Brückenzweiges um denselben Betrag verringert, um den derjenige des rechten vergrössert wird, so dass

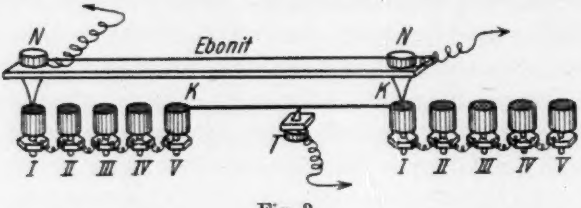


Fig. 3.

der Gesamtwiderstand der Brücke nicht verändert wird. Die genauere Einstellung wird durch Verschieben des Gleitkontakts *T* auf dem gespannten Draht *k*—*k* bewerkstelligt. Da die obengenannte Anordnung der Brücke eine möglichst grosse Verringerung der Dimensionen derselben zum Zweck hatte, war es geraten, dem gespannten Draht *k*—*k* eine Kreisform zu geben (Fig. 4), die Widerstände ebenfalls auf einem Kreisumfang anzuordnen und den Metallarm mit dem Gleitkontakt *T*, sowie den Ebonitbalken *N*—*N*, an dessen Enden die Klemmen für die Leitungsdrähte mit den Kontaktstiften befestigt wurden, um die gemeinsame Achse der beiden Kreise drehbar anzubringen. Die Lage des Gleitkontakts *T* wird in bezug auf die auf dem nicht beweglichen Deckel des Brückengehäuses gezeichnete Marke *r* an der Teilung abgelesen, welche eine mit dem Arm *R* starr verbundene Ebonitscheibe trägt. Der Metallarm *R* ist starr mit der Metallachse *S* verbunden, welche mittels eines spiral gewundenen Blechstreifens mit dem zum Elektrometer führenden Draht leitend verbunden ist. Das Ein- bzw. Ausschalten der gewünschten Widerstände wird dadurch bewirkt, dass man durch Drehen und Senken des Ebonitplättchens *N*—*N* (mittels eines entsprechenden Griffes) die

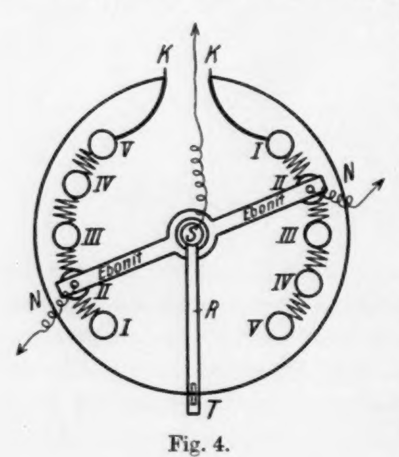


Fig. 4.

an dessen Enden befestigten Kontaktstifte in die entsprechenden Quecksilbernäpfchen taucht. Die Stifte sind durch genügend lange geschmeidige Leitungsdrähte mit den Klemmen für die Leitungsdrähte verbunden. (In Fig. 4 sind die Näpfchen *II—II* eingeschaltet.) Die Lage der Tauchkontakte gibt ein Zeiger an einer auf dem Deckel der Metallbüchse, die als elektrostatische Hülle für die Brücke dient, befindlichen Teilung an. Der effektive Widerstand der Brücke betrug etwa 35 Ω.

Die Brücke, die weiterhin als Kreisbrücke bezeichnet wird, wurde durch Vergleich mit einer gewöhnlichen, nach der Methode der wandernden Drahtstücke (Strouhal und Barus) kalibrierten Messbrücke geeicht[1]).

Die benutzten Kapillaren und Röhren wurden ausschliesslich aus Jenaer Normalglas 16^{III} hergestellt, die Flaschen (9, 10) aus Jenaer Geräteglas. Die Kapillaren wurden mit der Apparatur durch angeblasene fettfreie Schliffe (7—7) verbunden.

Der zum Durchpressen der Flüssigkeit durch die Kapillaren verwendete Druck wurde zweckmässig gering (etwa 2 cm *Hg*) gewählt. Die Niveaudifferenz der beiden Flaschen wurde sorgfältig bestimmt und die entsprechende Druckkorrektion berücksichtigt. Die Druckkonstanz (Manometer 12) wurde durch Anwendung eines Manostaten bestimmter Art (8) erreicht, der aus einem langen, mit dem Druckapparat verbundenen und in ein weiteres, mit Wasser gefülltes Rohr eingetauchten Rohre bestand, durch welches der Stickstoffüberschuss entweichen konnte.

Die Kapillaren waren von 10 cm Länge und 0·026 bis 0·032 cm innerem Durchmesser. Diese Dimensionen und die verwendeten Drucke wurden derartig gewählt, dass die Strömungsgeschwindigkeit dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchte. Nach Grüneisen[2]) ist das Produkt der Grenzgeschwindigkeit ω, bei der eine bestimmte Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz stattfindet, und des Durchmessers d der Kapillare für geometrisch ähnliche Kapillaren konstant, oder unter Berücksichtigung der Dichte s und der inneren Reibung η

$$\frac{\omega d s}{\eta} = \text{const.}$$

---

[1]) Eine genauere Beschreibung der Brücke wird an einer anderen Stelle erfolgen. [2]) E. Grüneisen, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 4, 151. 1905.

Im allgemeinen (für geometrisch nicht ähnliche Kapillaren) stellt der Ausdruck $\frac{\omega d s}{\eta}$ eine Funktion von $\frac{l}{d}$ (l = Länge der Kapillare) dar, so dass die Gleichung

$$\omega d = \frac{\eta}{s} f\left(\frac{l}{d}\right)$$

die Grenzgeschwindigkeiten angibt, bei welchen gleiche prozentuale Abweichungen vom POISEUILLEschen Gesetz entstehen. GRÜNEISEN führt in seiner Abhandlung Kurven an, welche unter der Voraussetzung von $\frac{\eta}{s} = 1$ für Wasser die Abhängigkeit des Logarithmus des Produktes ωd vom Logarithmus des Verhältnisses $\frac{l}{d}$ für die $1^0/_{00}$, 1% und 5% betragende Abweichung vom POISEUILLEschen Gesetz darstellen. Die von uns benutzte Kapillare war von den Dimensionen $l = 10$ cm, $d = 0{\cdot}032$ cm. Das Verhältnis $\frac{l}{d}$ betrug 312·5 und dessen Logarithmus 2·495. Auf der Kurve GRÜNEISENs für $1^0/_{00}$ Abweichung entspricht diesem Logarithmus der Wert 1·92 für $\log \cdot \omega_{0\cdot001} d$, so dass $\omega_{0\cdot001} d = 0{\cdot}832$, woraus sich $\omega_{0\cdot001} = \frac{0{\cdot}832}{0{\cdot}032} = 26{\cdot}0$ cm/sec ergibt. Führt man noch die Korrektion für die innere Reibung des Wassers bei der Versuchstemperatur 18° C ein (0·0108 anstatt 0·0131 bei 10° C), so erhält man schliesslich

$$\omega_{0\cdot001} = 26{\cdot}0 \cdot \frac{0{\cdot}0108}{0{\cdot}0131} = 21{\cdot}4 \text{ cm/sec.}$$

In unseren Versuchen betrug die nach der POISEUILLEschen Formel berechnete Strömungsgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{h g s r^2}{8 l \eta} = -\frac{2 \cdot 981 \cdot 13{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}016^2}{8 \cdot 10 \cdot 0{\cdot}0108} = 7{\cdot}9 \text{ cm/sec.}$$

Aus dem Vergleich der beiden Werte ist ersichtlich, dass wir noch weit von der Grenzgeschwindigkeit entfernt waren, bei der merkliche ($1^0/_{00}$) Abweichungen vom POISEUILLEschen Gesetz entstehen könnten.

Wie sich aus den Messungen von KRUYT ergibt, sind die Strömungspotentiale dem Druck nicht genau proportional. Wir haben dieses Verhalten ebenfalls stets feststellen können, sogar für den Bereich niedriger Drucke von etwa 1·2 bis 3·7 cm Hg, und zwar fanden wir, dass auch in diesem Druckbereich das Verhältnis $\frac{E}{P}$ mit dem steigenden Druck etwas sinkt, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Aus diesem Grunde bemühten wir uns, stets gleiche Drucke zu verwenden; wo dies nicht möglich war, wurden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der obigen Zahlen umgerechnet.

Tabelle 1. 10^{-5} mol. KCl-Lösung.

P cm Hg	$\frac{E}{P}$ mV/cm Hg
1·17	634
1·33	600
1·47	581
1·50	578
1·77	564
3·67	560

Der Reinigung der Kapillaren wurde besondere Sorgfalt geschenkt. Die Bedingungen, unter denen reproduzierbare Werte zu erreichen waren, wurden durch systematische Änderungen in der Vorbereitungsweise der Kapillaren festgestellt.

Es erwies sich schliesslich, dass die Kapillare innerhalb des Versuchsfehlers reproduzierbare Werte liefert, wenn sie mit Chromsäuregemisch (etwa 1 cm³) behandelt, mit heissem Wasser (etwa 100 cm³ mittels einer Wasserpumpe durchsogen) nachgewaschen und dann mit Wasser gefüllt 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Auf diese Weise wurde die Kapillare vor jeder neuen Versuchsserie, d. h. bei Änderung des untersuchten Salzes, vorbereitet, obwohl die einmal gereinigte Kapillare nach der Messung schon durch Waschen mit heissem Wasser auf den ursprünglichen Zustand gebracht werden konnte. Gewöhnlich wurden während eines Arbeitstages einige Konzentrationen derselben Lösung untersucht, nach jeder Messung wurde die Kapillare mit heissem Wasser gewaschen.

Zur Erreichung konstanter Werte, und zwar nicht nur bei den Messungen der Strömungspotentiale, sondern auch bei denjenigen der Leitfähigkeit, insbesondere der äusserst verdünnten Lösungen, erwies es sich auch als notwendig, sämtliche Glasteile, mit denen die untersuchte Lösung in Berührung kam, mit siedendem destilliertem Wasser zu waschen.

Die Messungen wurden folgendermassen ausgeführt.

Durch die gereinigte und mit Wasser gefüllte Kapillare wurde ausserhalb der Apparatur 100 cm³ der untersuchten Lösung durchgesogen. Dann wurde der Apparat (ohne Kapillare) zusammengestellt (Fig. 1), die Stickstoffbombe geöffnet und durch das Rohr mit Schliff (7) etwa 100 cm³-Lösung unter einigen Millimetern Druck ge-

trieben, worauf die mit derselben Lösung gefüllte Kapillare in den Schliff eingesetzt wurde. Auf diese Weise wurde die Kapillare vor dem nicht definierten Einfluss der Luft geschützt, was die Einstellung des Gleichgewichts Lösung—Glas beschleunigte. Jetzt wurde der konstante Druck eingestellt und die entstandene Potentialdifferenz jede 15 bis 20 Minuten einigemal gemessen.

Vor und nach jeder Messung wurde anstatt der Kapillare das Normalelement eingeschaltet, um die Spannungskonstanz des Akkumulators zu kontrollieren. Im allgemeinen blieb das gemessene Strömungspotential gewöhnlich innerhalb 2 bis 3 Stunden konstant und liess sich ganz genau messen. Auch die Messungen mit reinem Wasser und sehr verdünnten Lösungen boten keine Schwierigkeiten und liessen sich ganz genau ausführen, was als besonderer Vorzug der verwendeten Apparatur angesehen werden kann.

Es wurde auch die Leitfähigkeit sämtlicher untersuchten Lösungen bestimmt, unter Einhaltung der für äusserst verdünnte Lösungen empfohlenen Bedingungen.

Was die Genauigkeit der Messungen betrifft, so überschreitet der Fehler der Druckbestimmung nicht $\pm 1{\cdot}5\%$. Die Einstellung der Kreisbrücke bei der Kompensation war bis auf $\pm 0{\cdot}5\%$ genau, so dass der maximale Fehler bei der Bestimmung der Grösse $\frac{E}{P}$ bis $\pm 2\%$ betragen konnte. Auf den Wert des elektrokinetischen Potentials übt jedoch auch der besonders in unserem Falle für sehr verdünnte Lösungen nicht unbeträchtliche Fehler in der Leitfähigkeitsbestimmung einen Einfluss aus. Zum geringfügigen Fehler der Brückeneinstellung addieren sich hier die durch Verunreinigung des Leitfähigkeitsgefässes und der (blanken) Platinelektroden verursachten zufälligen Fehler, die den erstgenannten um ein Vielfaches übertreffen können. Durch Waschen des Leitfähigkeitsgefässes vor jeder Messung mit siedendem destilliertem Wasser werden diese Fehler beträchtlich vermindert, jedoch lässt die erreichte Messungsgenauigkeit noch viel zu wünschen übrig, da die Divergenzen manchmal bis 3% betrugen.

Demgemäss lässt sich der gesamte Fehler bei der Bestimmung des elektrokinetischen Potentials auf etwa $\pm 3\%$ schätzen (Divergenzen bis zu 6%). Diese Schätzung kann als nur für $\varkappa$ bis etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ gültig angesehen werden; bei noch geringeren Leitfähigkeiten verläuft die Kurve $\frac{E}{P} = f(\varkappa)$ (siehe Fig. 5) sehr steil, was zu

beträchtlichen, den eigentlichen Versuchsfehler stark übersteigenden Fehlern Anlass geben kann.

Das elektrokinetische Potential ζ wurde nach der HELMHOLTZschen Formel berechnet, in welcher sämtliche Grössen in absoluten Einheiten auszudrücken sind. Will man ζ in Millivolt (mV) bestimmen und rechnet man $\frac{E}{P}$ in mV/cm *Hg* und $\varkappa$ in Ω^{-1}, so erhält man nach Einsetzung der Werte 0·0108 für η und 81·1 für D und nach entsprechender Umrechnung in absolute Einheiten, und wiederum in Millivolt die Formel

$$\zeta = \frac{E}{P} \cdot \varkappa \cdot \frac{4 \cdot 3{\cdot}14 \cdot 9 \cdot 10^{11} \cdot 0{\cdot}0108 \cdot 300 \cdot 10^{3}}{13{\cdot}6 \cdot 981 \cdot 81{\cdot}1 \cdot 300 \cdot 10^{3}} = \frac{E}{P} \cdot \varkappa \cdot 112800 \text{ mV}.$$

Für $\varkappa$ wurde der unmittelbar bei 18° C gemessene Wert eingesetzt.

Messungen des Strömungspotentials für Wasser.

Um über den Verlauf der Kurve, welche die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration der Lösung darstellt, etwas bestimmtes aussagen zu können, muss man vorerst den Wert des an der Grenzfläche Glas—reines Wasser entstehenden elektrokinetischen Potentials kennen. Sonst wäre es nicht möglich, auf das Vorhandensein bzw. das Fehlen eines Maximums bei den äusserst verdünnten Lösungen zu schliessen. Die in der betreffenden Literatur darüber vorhandenen Daten weichen jedoch aussergewöhnlich stark voneinander ab, wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Tabelle 2.

Forscher	$\varkappa \cdot 10^{6}\,\Omega^{-1}$	ζ mV	Methode
CAMERON und ÖTTINGER[1]	—	20[6]	Strömungspotential
FREUNDLICH und ETTISCH[2]	—	14	„
HEPBURNE[3]	1 8	49 170	Elektroendosmose
FAIRBROTHER und VARLEY[4]	—	56	„
KRUYT und VAN DER WILLIGEN[5] .	1·12	102	Strömungspotential

[1]) A. CAMERON und E. ÖTTINGER, Phil. Mag. **18**, 586. 1909. [2]) FREUNDLICH und ETTISCH, loc. cit. [3]) H. C. HEPBURNE, Pr. Roy. Soc. **38**, 5, 363. 1926. [4]) F. FAIRBROTHER u. H. VARLEY, J. chem. Soc. London **131**, 1584. 1927. [5]) KRUYT und VAN DER WILLIGEN, loc. cit. [6]) Unter willkürlicher Festsetzung $\varkappa = 3 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ berechnet.

Diese Divergenzen können keineswegs durch die Differenzen der von den Forschern verwendeten Glassorten genügend erklärt werden, da sogar für Glas und Quarz das ζ-Potential keine beträchtliche Differenz aufweist[1]). Um so weniger kann dies für die verschiedenen Sorten des Jenaer Glases, auf welche sich die meisten der oben angeführten Daten beziehen, der Fall sein. Selbstverständlich würden diese Zahlen an Vergleichbarkeit gewinnen, wenn sie sich (bei gleichem Druck) auf Kapillaren aus demselben Glas und von annähernd gleichem Diameter beziehen würden. Nichtsdestoweniger kann man sich auch auf Grund der angeführten Zahlen, die diesen Bedingungen nicht genügen, ein richtiges Urteil über die vorhandene Divergenz bilden.

Bei unseren Versuchen mit reinem Wasser erhielten wir anfänglich ebenfalls innerhalb weiter Grenzen schwankende Werte für $\frac{E}{P}$, bis wir darauf aufmerksam wurden, dass schon geringe Differenzen der Leitfähigkeit des Wassers den Wert des Strömungs- und somit auch des elektrokinetischen Potentials in hohem Grade beeinflussen können. Das verwendete Wasser wurde aus einer der hiesigen Fabriken bezogen, in der die Destillation (mehrere Tausend Liter täglich) in gut verzinnten Gefässen vollzogen wird. Frisch destilliert wies dieses Wasser die Leitfähigkeit von etwa $6 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ auf; mit der Zeit sank die Leitfähigkeit beim Stehen in einem warmen Zimmer bis auf etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$.

Ostwald hat die gegenwärtig allgemein anerkannte Ansicht geäussert, dass die Leitfähigkeit des destillierten Wassers auf dessen Gehalt an Kohlendioxyd, in seltenen Fällen auch an Ammoniak, zurückzuführen ist. Kohlendioxydhaltiges Wasser lässt sich durch Durchtreiben reiner Luft beträchtlich verbessern. Wir liessen durch 12 Liter Wasser in einem Pyrexkolben Luft durchströmen. Die Luft wurde in einer Waschflasche mit Wasser von Staub befreit. Es schien uns zweckmässig, keine Waschflaschen zur Absorption von CO_2 anzuwenden, um die Bedingungen der weiteren Messungen von $\frac{E}{P}$ und $\varkappa$ nicht mehr zu komplizieren. Im anderen Falle würde nämlich das Wasser durch Berührung mit Luft seinen Kohlendioxydgehalt ändern können. Das Zimmer wurde dagegen stets gut gelüftet.

[1]) H. Lachs und J. Kronman, loc. cit. H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, loc. cit.

In welchem Mass die Leitfähigkeit des Wassers während des Lüftens sank, ist aus der Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 3.

Zeit des Lüftens	$\varkappa_{18} \cdot 10^6\, \Omega^{-1}$
0 Min.	5·83
15 „	4·56
30 „	3.55
45 „	2·64
60 „	1·96
75 „	1·35
90 „	1·23
105 „	1·02
120 „	0·93
135 „	0·87
150 „	0·865
165 „	0·865

Aus diesen Zahlen geht auch hervor, dass die Leitfähigkeit des Wassers durch dieses Verfahren nicht unter $0{\cdot}87 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ gebracht werden kann. Dies stimmt auch mit den Daten anderer Forscher, insbesondere mit denjenigen von Kendall[1]), vollkommen überein. Nur in seltenen Fällen, wenn die Zimmertemperatur höher als gewöhnlich und die Luft sehr rein war, liess sich Wasser von noch geringerer Leitfähigkeit, und zwar $0{\cdot}72 \cdot 10^{-6}$ erhalten, was nach Bjerrum[2]) einem Kohlendioxydgehalt von $0{\cdot}78 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter entsprechen würde.

Reinstes Wasser von der Leitfähigkeit von $0{\cdot}87 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ wurde mit wachsenden Mengen Wasser von der Leitfähigkeit von $6 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ gemischt und die Strömungspotentiale der Mischungen bestimmt. Aus den durch die Tabelle 4 und die Kurven der Fig. 5 und 6 dargestellten Ergebnissen dieser Messungen ist klar ersichtlich, wie gross der Einfluss des Kohlendioxydgehaltes auf den Wert von $\frac{E}{P}$ bzw. von ζ ist. Im Bereich der niedrigsten Leitfähigkeiten bewirken geringe Leitfähigkeitsänderungen sehr grosse Änderungen des Wertes $\frac{E}{P}$, und somit auch von ζ; diese Änderungen sind um so grösser, je niedriger die Leitfähigkeit ist. So beträgt z. B. für Wasser von der Leitfähigkeit $0{\cdot}72 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ $\frac{E}{P}$ 1800 mV/cm *Hg*, woraus sich ζ zu 146 mV

[1]) Kendall, J. Am. chem. Soc. **38**, 1480. 1916. [2]) N. Bjerrum, Ann. Acad. Sci. Fennicae (A) **29**, 3. 1927.

berechnet; dagegen ist für Wasser von um 50 % höherer Leitfähigkeit, nämlich von $\varkappa_{18}=1{\cdot}08 \cdot 10^{-6}$, $\frac{E}{P} = 696$ mV/cm Hg, und daraus $\zeta = 84{\cdot}8$ mV. Bei höheren Leitfähigkeiten, von etwa $2 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ ab, sind diese Änderungen viel geringer: für Wasser von $\varkappa_{18}=1{\cdot}99 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ beträgt $\frac{E}{P}$ 262 mV/cm Hg und $\zeta = 58{\cdot}8$ mV, während für Wasser von ebenfalls um 50 % höherer Leitfähigkeit, d. h. von $\varkappa_{18} = 3{\cdot}00 \cdot 10^{-6}$, sich $\frac{E}{P} = 164$ mV/cm Hg und $\zeta = 55{\cdot}3$ mV ergibt. Wir sehen daraus, dass Nichtberücksichtigung dieses Faktors von den früheren Forschern schon zu grossen Divergenzen der Messungen führen könnte.

Tabelle 4.

$10^6 \cdot \varkappa_{18}\, \Omega^{-1}$	$\frac{E}{P}$ mV/cm Hg	ζ mV
0·72	1800	146·2
0·86	1130	110·3
0·89	1040	104·4
0·90	1000	101·5
0·92	968	100·5
0·95	914	97·9
0·97	844	92·3
1·08	696	84·8
1·12	652	82·4
1·16	590	77·2
1·20	560	75·8
1·29	506	73·6
1·40	432	68·2
1·68	344	65·2
1·99	262	58·8
2·60	198	58·1
3·00	164	55·3

Unter der Voraussetzung, dass das von uns verwendete Wasser keine festen Bestandteile enthielt, könnte man durch Extrapolation die Werte $\frac{E}{P}$ und ζ für Wasser von noch geringerer Leitfähigkeit schätzen; so würde z. B. für $\varkappa = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ $\frac{E}{P}$ etwa 3200 mV/cm Hg und ζ etwa 180 mV betragen. Über den weiteren Verlauf der Kurve für noch geringere Leitfähigkeiten liesse es sich nur auf Grund von Messungen, deren Ausführung zwar nicht leicht, jedoch möglich ist, etwas Bestimmtes aussagen.

Wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, erhielten wir für in verschiedener Zeit hergestelltes Wassers stets $\frac{E}{P}$-Werte, die innerhalb des Versuchsfehlers (siehe S. 450) auf derselben Kurve liegen[1]).

Wasser verschiedener Herkunft enthält unzweifelhaft schwankende Mengen fester Bestandteile verschiedener Zusammensetzung, was sich durch eine abweichende Lage der $\frac{E}{P}$-Leitfähigkeitskurve äussern sollte. Im allgemeinen dürften aber diese Abweichungen für gutes Wasser nicht sehr beträchtlich sein. Daher bleibt für uns die Tatsache, dass FREUNDLICH und ETTISCH[2]) für ζ 14 mV erhielten, einen Wert, der ausserhalb der Möglichkeit des aus unserer Kurve

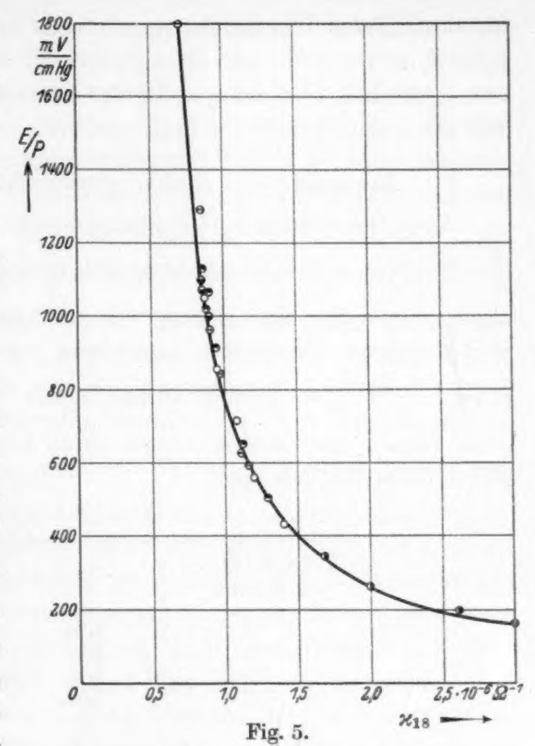


Fig. 5.

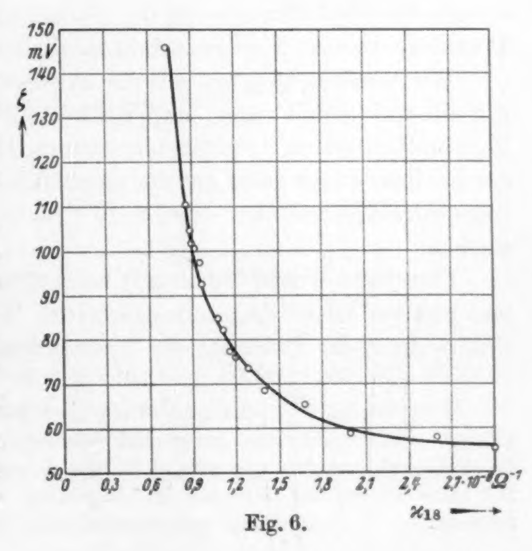


Fig. 6.

[1]) Auch die Redestillation des Wassers unter Anwendung eines Platinkühlers verursachte keine wesentlichen Abweichungen. Man hat jedoch den Eindruck, als ob bei gleichem CO_2-Gehalt der Wert von $\frac{E}{P}$ bzw. ζ um so mehr erniedrigt wird je kleiner die Salzspuren sind.

[2]) FREUNDLICH und ETTISCH, loc. cit.

für destilliertes Wasser sich ergebenden Verlaufs liegt, völlig unaufgeklärt, um so mehr, als die von diesen Forschern benutzte Kapillare aus demselben Glas hergestellt und von ähnlichen Dimensionen war, wie die von uns verwendete.

Messungen des Strömungspotentials für Lösungen.

Auch bei Lösungen, die relativ konzentrierten einschliessend, ist der Einfluss des Kohlendioxydgehalts auf den Wert $\frac{E}{P}$ noch sehr stark. Sogar für eine Lösung, die 10^{-5} Mol *LiCl* im Liter enthielt, und für deren Bereitung Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit etwa $1 \cdot 5 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$ benutzt wurde, wuchs $\frac{E}{P}$ sehr stark an, wenn man diese Lösung von Kohlendioxyd durch Lüften befreite, wie aus der Tabelle 5 ersichtlich ist.

Tabelle 5.

Zeit des Lüftens in Minuten	$\varkappa_{18} \cdot 10^{6}\, \Omega^{-1}$	$\frac{E}{P}$ mV/cm *Hg*
0	2·70	194
15	2·16	348
65	2·10	378
115	2·07	

Daraus geht hervor, dass man den Kohlendioxydgehalt der Lösungen bei der Untersuchung der Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration möglichst konstant zu halten hat.

Wir beschränkten uns auf die Untersuchung dieser Abhängigkeit für die einfachsten Salze, und zwar die Alkalichloride[1]). Dank der Empfindlichkeit der oben beschriebenen Messungsmethode liess sich der Einfluss dieser Salze auf das elektrokinetische Potential in weitem Konzentrationsbereich — von $3 \cdot 10^{-8}$ bis 10^{-3} Mol im Liter — untersuchen.

Freundlich und Ettisch[2]) beschäftigten sich mit dieser Frage und stellten unter Zugrundelegung des Wertes von 14 mV für das elektrokinetische Potential des Wassers fest, dass die diese Abhängig-

---

[1]) Es wurden Kaliumchlorid Merck „pro analysi" mit Garantieschein und Lithiumchlorid von de Haen verwendet. Sehr reine Präparate von Rubidium- und Caesiumchlorid wurden uns von K. Fajans freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Salze wurden vor Gebrauch im elektrischen Trockenschrank bei 110° C getrocknet. [2]) Freundlich und Ettisch, loc. cit.

keit darstellende Kurve bei der Konzentration von etwa 10^{-7} bis 10^{-6} Mol KCl im Liter ein Maximum aufweist. Nach Kruyt und van der Willigen[1]), welche Lösungen grösserer Konzentration — 10^{-5} Mol und mehr — untersuchten, ist dieses Maximum für Lithiumchloridlösung sehr unbedeutend und findet bei einer höheren Konzentration — $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ Mol — statt; für die Chloride der anderen Alkalimetalle fanden diese Forscher überhaupt kein Maximum.

Aus unseren Messungen (Fig. 8) geht hervor, dass der Wert $\frac{E}{P}$ in hohem Masse, wie bekannt, von der Konzentration der Lösung abhängig ist. So z. B. setzt die Anwesenheit von schon $5 \cdot 10^{-7}$ Mol $LiCl$ im Liter das Strömungspotential des Wassers von $\varkappa_{18} = 0{\cdot}90 \cdot 10^{-6}$ um etwa 14% herab. Mit wachsender Konzentration des Lithiumchlorids wächst die relative Erniedrigung des Wertes $\frac{E}{P}$ für gleiche Konzentrationszuwächse stark an, um dann wieder rasch abzunehmen (Fig. 8). Das elektrokinetische Potential (Fig. 9) bleibt hingegen bis zur Konzentration von 10^{-6} Mol $LiCl$ innerhalb des Versuchsfehlers demjenigen des Wassers ($\varkappa_{18} = 0{\cdot}9 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$) — 101·5 mV — gleich. Bei höheren Konzentrationen wächst es an, erreicht bei der Konzentration von $3 \cdot 10^{-4}$ Mol ein Maximum — 148 mV — und sinkt dann langsam wieder.

Auch für KCl, $RbCl$ und $CsCl$ konnten wir im Gegensatz zu Kruyt und van der Willigen genau den gleichen Verlauf der Kurve $\zeta = f(c)$ feststellen wie für $LiCl$. Bis zu Konzentrationen

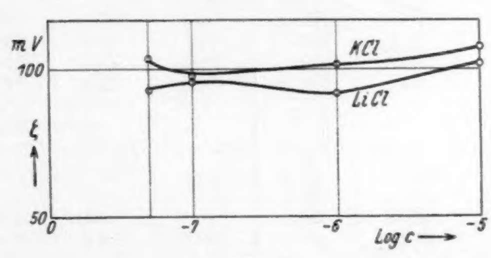


Fig. 7.

von 10^{-6} Mol treten keine individuellen Differenzen auf (Fig. 9), wenn nur die Lösungen unter Verwendung von Wasser von gleicher Leitfähigkeit hergestellt werden. Wie gross auch hier der Einfluss des Kohlendioxydgehalts ist, ergibt sich aus Fig. 7, die sich auf $LiCl$-

[1]) Kruyt und van der Willigen, loc. cit.

Lösungen in Wasser von der Leitfähigkeit $0{\cdot}88 \cdot 10^{-6}$ und *KCl*-Lösungen in Wasser von $\varkappa = 0{\cdot}84 \cdot 10^{-6}$ bezieht. Die Werte des elektrokinetischen Potentials für *KCl* sind hier höher als diejenigen für *LiCl*, obgleich das umgekehrte Verhalten zu erwarten wäre, wenn hier die individuellen Eigenschaften hervorträten.

Bei höheren Konzentrationen, von 10^{-6} Mol ab, treten schon individuelle Differenzen im Verhalten dieser Salze auf, wie aus der Tabelle 6 bzw. der graphischen Darstellung (Fig. 8 und 9) zu ersehen ist.

Tabelle 6.

	$\frac{E}{P}\ \frac{\mathrm{mV}}{\mathrm{cm}\ Hg}$	$\varkappa_{18} \cdot 10^7 \Omega^{-1}$	ζ mV		$\frac{E}{P}\ \frac{\mathrm{mV}}{\mathrm{cm}\ Hg}$	$\varkappa_{18} \cdot 10^7 \Omega^{-1}$	ζ mV
	$3 \cdot 10^{-8}$ Mol				10^{-5} Mol		
LiCl	963	9·08	98·6	*LiCl*	469	19·5	103
KCl	965	9·09	98·9	*KCl*	378	22·4	95·5
RbCl	964	9·09	98·9	*RbCl*	352	23·7	94·1
CsCl	960	9·09	98·4	*CsCl*	346	24·0	93·7
	$5 \cdot 10^{-8}$ Mol				$5 \cdot 10^{-5}$ Mol		
LiCl	965	9·11	99·2	*LiCl*	172	58·0	113·7
KCl	963	9·12	99·1	*KCl*	135	69·1	105
RbCl	963	9·12	99·1	*RbCl*	121	74	101
CsCl	962	9·12	99·0	*CsCl*	120	74	100
	10^{-7} Mol				10^{-4} Mol		
LiCl	988	9·16	102	*LiCl*	106	109	130
KCl	980	9·18	101	*KCl*	75·9	140	120
RbCl	979	9·19	101	*RbCl*	72·5	144	118
CsCl	980	9·19	101	*CsCl*	71·9	144	117
	10^{-6} Mol				$5 \cdot 10^{-4}$ Mol		
LiCl	844	10·1	95·5	*LiCl*	—	—	—
KCl	820	10·4	96·2	*KCl*	—	—	—
RbCl	818	10·41	96·1	*RbCl*	15·5	678	118·6
CsCl	810	10·41	95·1	*CsCl*	15·4	678	118
	10^{-3} Mol				10^{-2} Mol		
LiCl	12·3	955	132	*LiCl*	0·89	9290	93
KCl	8·59	1290	125	*KCl*	0·594	12450	83·4

Der durch die Konzentrationszunahme verursachte Potentialzuwachs ist bei *LiCl* am höchsten, bei *CsCl* am niedrigsten; auch das Maximum von ζ ist am stärksten bei *LiCl*, am schwächsten bei

CsCl ausgeprägt. Sämtliche Maxima finden zwischen Konzentrationen 10^{-4} und $5 \cdot 10^{-4}$ Mol, bei etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Mol statt, wobei diejenigen für Lithium und Kalium bei höheren Konzentrationen auftreten, als für Rubidium und Caesium; nähere Angaben darüber lassen sich hier nicht anführen, da die Lagen der Maxima innerhalb ziemlich weiter Grenzen interpoliert wurden.

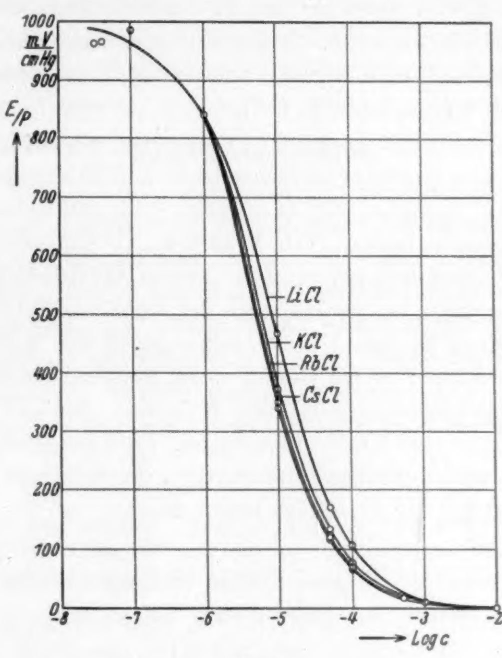


Fig. 8.

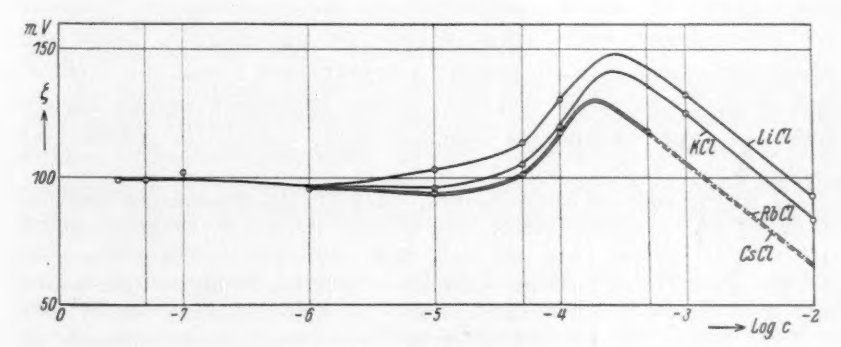


Fig. 9.

Kruyt und van der Willigen[1]) fanden für Lithiumchlorid das Maximum bei der Konzentration von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ Mol, also bei einer etwa zehnmal niedrigeren als der von uns ermittelten; diese Unstimmigkeit könnte vielleicht durch den Unterschied des benutzten Wassers erklärt werden: Kruyt und van der Willigen verwendeten Wasser von der Leitfähigkeit 1·12 bis $1{\cdot}15 \cdot 10^{-6}\, \Omega^{-1}$, während das unserige die Leitfähigkeit von $0{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ besass. Was die Angabe von Freundlich und Ettisch[2]) betrifft, die für Kaliumchlorid das Maximum bei etwa $5 \cdot 10^{-7}$ fanden, sind wir nicht imstande, diesen enormen Unterschied zu deuten (vgl. auch S. 455).

Der beschriebene Verlauf der Kurven kann, worauf schon Freundlich und Ettisch[3]) aufmerksam machten, auf Grund der Theorie der elektrolytischen Doppelschicht von Stern[4]) begründet werden. Seinen Erwägungen gemäss besitzt ζ als Funktion der Konzentration im allgemeinen ein Extremum, ein Minimum, wenn das Adsorptionspotential der Kationen grösser ist, als dasjenige der Anionen. Wenn ζ ein Maximum aufweist, so ist das Adsorptionspotential der Kationen kleiner als das der Anionen; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass auch, wenn das Adsorptionspotential der Kationen geringer ist, als dasjenige der Anionen, ein Minimum auftrete. Eine genauere quantitative Analyse kann nicht durchgeführt werden, da Angaben über die Adsorptionspotentiale der einzelnen Ionen fehlen.

Der Verlauf jeder einzelnen Kurve, wie auch die relative Lage der Maxima, wird jedoch von diesem Standpunkt aus vollkommen verständlich. Gemäss der angeführten Daten stimmt nämlich die Reihenfolge der untersuchten Salze mit derjenigen der lyotropen Reihe *Li*, *K*, *Rb* und *Cs* überein. Dieses Verhalten wurde zuerst von Kruyt und van der Willigen[1]) aufgefunden[5]). Die unbewegliche Belegung der Grenzphasenschicht Glas—Wasser ist ursprünglich, bevor der Elektrolyt zugesetzt wird, negativ geladen; nach Zusatz des Elektrolyts steigt ζ, wenn die Anionen stärker adsorbiert werden als die Kationen, mit wachsender Konzentration, wobei die Kurve $\zeta - c$

---

[1]) Kruyt und van der Willigen, loc. cit. [2]) Freundlich und Ettisch, loc. cit. [3]) Freundlich und Ettisch, loc. cit. [4]) Stern, loc. cit. [5]) Briggs (J. physical Chem. **32**, 1646. 1928) stellte bei der Untersuchung der Strömungspotentiale an Cellulose ebenfalls das Auftreten der Maxima der elektrokinetischen Potentiale der Alkalichloride bei den Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-4} Mol fest, sowie eine der lyotropen Reihe der Kationen entsprechende Reihenfolge.

in diesem Bereich linear verläuft. Bei weiterer Konzentrationsvergrösserung erreicht die Grenzphase für die Anionen den Sättigungszustand, und der Verlauf des Potentials in der der festen Phase unmittelbar anliegenden Schicht der Lösung wird verändert, da für denselben die adsorbierten Kationen jetzt massgebend werden. Bei diesen Konzentrationen sollte daher die Kurve $\zeta - c$ eine Abnahme aufweisen. Da die Adsorbierbarkeit der Kationen desto grösser ist, je grösser ihre Radien bzw. die Adsorptionswärmen[1]), muss im gegebenen Falle das Maximum für *Cs*-Ionen bei niedrigeren Konzentrationen liegen, als für *Li*-Ionen.

Schlussbemerkungen.

Die mit Wasser von verschiedenem Kohlendioxydgehalt ausgeführten Versuche führen zum Schluss, dass sich das elektrokinetische Potential an der Grenzfläche Jenaer Glas 16^{III}—Wasser, als Strömungspotential gemessen, innerhalb bestimmter Grenzen reproduzieren lässt. Was die Lösungen betrifft, muss man hier mit der Möglichkeit des Auftretens eines neuen Faktors rechnen. Dem von Kohlendioxydüberschuss befreiten Wasser werden mit dem Salz zusammen an dessen Oberfläche adsorbierte Gase zugeführt, vor allem CO_2[2]), dessen Einfluss auf den Wert $\frac{E}{P}$, wie schon erwähnt wurde, desto grösser ist, je reiner das Wasser. Darauf könnte möglicherweise die Tatsache zurückgeführt werden, dass sich $\frac{E}{P}$ für ein Salz, z. B. *RbCl*, genauer reproduzieren lässt, als für ein anderes, z. B. *KCl*. Inwieweit sich das nach der Methode der Strömungspotentiale gemessene elektrokinetische Potential definieren lässt, kann jetzt noch nicht entschieden werden, infolge des Mangels an unter genügend bestimmten Bedingungen erhaltenem Versuchsmaterial.

Es dürfen nicht die Schwankungen des Kohlendioxydgehalts als die einzige Ursache der Abweichungen des Wertes des elektrokinetischen Potentials angesehen werden. Die Natur der festen Beimengungen des destillierten Wassers muss ebenfalls berücksichtigt werden. Wenn der Wasserdampf den Silber- oder Platinkühler des

[1]) H. Lachs und F. Lachman, Z. physikal. Ch. **123**, 303. 1926. [2]) F. Durau, Ann. Physik [4] **87**, 307. 1929. Zwar wird hier ausgeführt, dass der CO_2-Gehalt so klein sei, dass er höchstens für eine monomolekulare Schicht zur Bedeckung der in Frage kommenden Salze ausreichen würde.

Destillationsapparats angreift, so dass sich diese Metalle dabei kolloidal auflösen, so könnte dies die Leitfähigkeit des auf diese Weise redestillierten Wassers nicht beeinflussen, und doch sich bei den viel empfindlicheren Messungen des Wertes $\frac{E}{P}$ geltend machen. Die Quellung und die Löslichkeit des Glases könnten für diese Erscheinungen ebenfalls eine Rolle spielen, besonders aber das an dessen Oberfläche (insbesondere bei gewöhnlichem Glas) adsorbierte Kohlendioxyd[1]). Aus den Versuchsergebnissen ist jedoch zu schliessen, dass im Falle eines normalen, gut destillierten Wassers in erster Linie doch nur mit dem Einfluss von Kohlendioxyd im Wasser selbst zu rechnen ist.

Was die Berechnung des Wertes ζ betrifft, so ist auch diese unzweifelhaft nicht unbedenklich. Es sei erwähnt, dass die Voraussetzung, die Dielektrizitätskonstante der Lösungen sei, von ihrer Konzentration und Natur unabhängig, derjenigen des Wassers gleich, eine Unsicherheit in sich birgt. Wenn wir sogar davon absehen, dass es sich hier genau genommen um die Dielektrizitätskonstante der elektrolytischen Doppelschicht und nicht der Lösung selbst handelt, so begehen wir dennoch einen Fehler, da die Dielektrizitätskonstante der Lösungen nach den Messungen WALDENS[2]) u. a. mit wachsender Konzentration sinkt; eine Berücksichtigung dieses Verhaltens würde eine Erhöhung des für ζ berechneten Wertes nach sich ziehen, wenigstens für manche Konzentrationen.

Zusammenfassung.

1. Unter Anwendung der Messungsmethode der Strömungspotentiale wurde die ganze Apparatur in Anbetracht der Kleinheit der hier auftretenden Stromstärken, vor elektrostatischen Einflüssen sorgfältig geschützt, was im Verein mit Einhaltung genauer Bedingungen bei der Vorbehandlung der Kapillaren die Ergebnisse innerhalb $\pm 2\%$ zu reproduzieren ermöglichte.

2. Spezielles Gewicht wurde auf die Bestimmung des Strömungspotentials des Wassers gelegt, wobei es sich ergab, dass dasselbe in hohem Grad von der durch Kohlendioxydgehalt verursachten Leitfähigkeit des Wassers abhängig ist.

---

[1]) Vgl. W. A. PATRICK, Die Aufnahme von Gasen durch das Gel der Kieselsäure. Dissertation, Göttingen 1914. [2]) P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Ch. **129**, 389. 1927.

3. Es wurden die Strömungspotentiale für die auf Wasser von $\varkappa_{18}$ nahe gleich $0{\cdot}9 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ bereiteten Lösungen von *LiCl*, *KCl*, *RbCl* und *CsCl* im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 10^{-3} Mol im Liter in Glaskapillaren (16^{III}) gemessen und die elektrokinetischen Potentiale derselben berechnet. Das Vorhandensein der Maxima für ζ bei den Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Mol für alle untersuchte Salze wurde festgestellt und die der lyotropen Reihe der Alkalikationen entsprechende Reihenfolge für die Wirksamkeit der Salze bei gleichen Konzentrationen bestätigt.

Warschau, Labor. f. Kolloidchemie d. Ges. d. Wiss. und
Labor. f. physikal. Chemie d. Freien Universität Polens.

Die spezifische Wärme von Bariumnitrat von 15° bis 300° abs.

Die Entropie des Nitrations.

Von

Wendell M. Latimer[1]) und J. Elston Ahlberg[2]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 30.)

Die spezifische Wärme des Bariumnitrats wurde von 15° bis 300° abs. bestimmt. Diese Werte wurden zur Berechnung der Entropie des NO_3^- verwertet. Die Anwendung dieses Entropiewertes auf thermodynamische Berechnungen wurde diskutiert.

Die Entropie des Nitrations in wässeriger Lösung ist eine Grösse von beträchtlicher Bedeutung für die praktische Anwendung der Thermodynamik. Diese Grösse ist auch von Interesse in Verbindung mit der theoretischen Auswertung der Entropie der Hydratation, wie sie in den über dieses Gebiet früher veröffentlichten Arbeiten von Latimer[3]) und seinen Mitarbeitern entwickelt wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurden die spezifischen Wärmen des Bariumnitrats von der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bis zu 25° C bestimmt und diese Werte mit vorhandenen Angaben zur Berechnung der Entropie des Nitrations ergänzt.

Experimentelles.

Die Beschreibung der Einzelheiten des Apparats und des zur Bestimmung der spezifischen Wärme angewandten Verfahrens ist in den früheren Veröffentlichungen gegeben worden. Ein besonderes Charakteristikum der in unserem Laboratorium angewandten calorimetrischen Methode bei tiefen Temperaturen war die Verwendung eines das Calorimeter umgebenden sehr schweren Metallblocks. Die prak-

---

[1]) Stipendiat der J. S. Guggenheim-Gedächtnis-Stiftung 1930. [2]) du Pont-Stipendiat für Chemie, Universität von Californien 1929/30. [3]) Über allgemeine Theorie siehe W. M. Latimer und R. M. Buffington, J. Am. chem. Soc. 48, 2297. 1926. W. M. Latimer, J. Am. chem. Soc. 48, 2868. 1926. W. M. Latimer und B. Greensfelder, J. Am. chem. Soc. 50, 2202. 1928. W. M. Latimer und C. Kasper, J. Am. chem. Soc. 51, 2293. 1929. W. M. Latimer und J. E. Ahlberg, J. Am. chem. Soc. 52, 549. 1930.

tisch konstante Temperatur dieses Blocks und die genaue Kenntnis der Temperaturdifferenz zwischen dem Block und der Umgebung des Calorimeters ermöglichen die genaue Berechnung der Wärmeverluste während der Periode der Energiezufuhr. Die verhältnismässig bedeutende Grösse des Calorimeters macht die notwendigen Korrekturen für Wärmeverluste durch die Zuleitungsdrähte verschwindend gering. Bei den Messungen an Bariumnitrat war das Calorimeter mit Helium gefüllt, um gute Wärmeleitung durch die Kristalle im ganzen Temperaturbereich zu erzielen. Die Erwärmungsperiode wurde durch

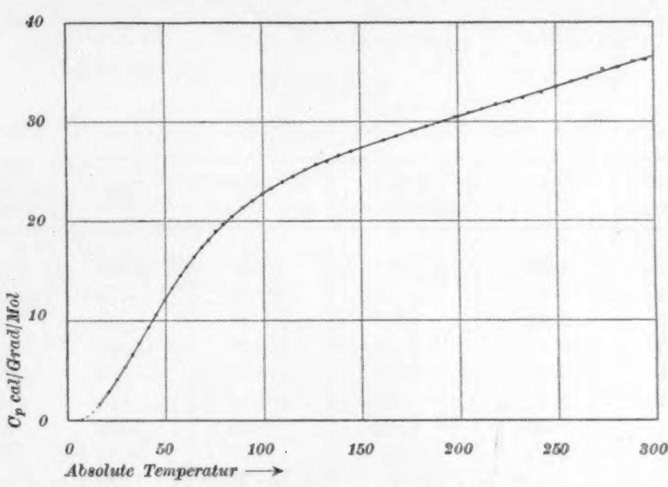


Fig. 1. Molarwärme von $Ba(NO_3)_2$.

eine Stoppuhr gemessen, welche vor, während und nach den Messungen mittels des Zeitsignals der Universitätssternwarte geeicht wurde

Das für die Temperaturmessungen verwendete Goldwiderstandsthermometer war wiederholt mit unserem Standardgoldwiderstandsthermometer kontrolliert worden, das seinerseits mit einem Wasserstoffgasthermometer[1]) durch direkte Vergleichung geeicht war. Die Zuverlässigkeit unserer Temperaturskala wurde erst kürzlich durch die Arbeit von GIAUQUE[2]) über Sauerstoff und Wasserstoffchlorid bestätigt, in welchem die Dampfdruckmessungen in völliger Überein-

[1]) W. F. GIAUQUE, R. M. BUFFINGTON und W. SCHULZE, J. Am. chem. Soc. **49**, 2343. 1927. [2]) W. F. GIAUQUE, H. L. JOHNSTON und K. K. KELLEY, J. Am. chem. Soc. **49**, 2367. 1927. W. F. GIAUQUE und R. WIEBE, J. Am. chem. Soc. **50**, 101. 1928.

stimmung mit den Bestimmungen durch CATH[1]) und durch HENNING und STOCK[2]) stehen.

Das verwendete Bariumnitrat war ein chemisch reines Präparat. Dieses wurde umkristallisiert und dann mehrere Tage lang bei 110° C und schliesslich bei 200° C getrocknet, bevor es in das Calorimeter gebracht wurde. Die Messungen der spezifischen Wärme in der Nähe von 0° C ergaben, dass das Maximum des Wassergehalts des Salzes oder des an den Calorimeterwänden absorbierten Wassers weniger als 0·015% des Gewichts betrug.

Die Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Molarwärme von Bariumnitrat (Molekulargewicht 261·39).

Mittlere abs. Temp.	ΔT	C_p/Mol in cal/Grad	Mittlere abs. Temp.	ΔT	C_p/Mol in cal/Grad
16·2	4·83	1·61	121·05	6·202	25·15
20·84	4·146	2·825	127·09	5·776	25·70
25·26	3·955	4·103	132·77	5·456	26·00
29·39	3·705	5·339	138·60	5·880	26·56
33·14	3·470	6·578	145·02	6·621	26·99
36·25	2·792	7·669	161·43	7·008	28·16
41·22	3·593	9·315	168·66	7·202	28·59
44·95	3·963	10·55	176·15	7·635	29·05
49·06	4·327	12·01	183·70	7·206	29·58
53·00	3·608	13·22	198·05	6·502	30·45
57·43	2·421	14·47	205·48	6·164	30·93
60·68	4·051	15·33	212·24	6·502	31·29
64·45	3·460	16·30	219·26	6·692	31·78
68·28	2·937	17·31	226·26	6·433	32·00
71·64	3·740	18·02	233·17	6·257	32·38
75·45	3·869	18·99	242·66	6·714	32·92
79·15	3·538	19·68	250·09	6·877	33·56
83·75	5·623	20·43	258·08	6·471	34·02
89·10	5·013	21·29	265·93	6·838	34·38
94·06	5·177	22·02	273·87	6·502	35·25
99·13	4·706	22·67	281·79	6·296	35·40
104·20	5·366	23·22	289·53	6·049	35·99
109·75	5·656	23·90	295·73	6·077	36·18
115·25	5·258	24·44			

[1]) CATH, Comm. Leiden 152d. 1918. [2]) HENNING und STOCK, Z. Physik 4, 226. 1921.

Die Entropie des Bariumnitrats.

Die c_p—log T-Darstellung, die angewandt wurde, um das Integral

$$S_T = \int_0^T c_p d \ln T$$

graphisch zu integrieren, ist in Fig. 2 dargestellt. Die Extrapolation von 16·2° bis 0° K wurde durchgeführt unter der Annahme einer allmählichen Annäherung an das T^3-Gesetz. Die Resultate sind:

0° bis 16·2° durch Extrapolation . .	0·6 ± 0·1
16·2° bis 298·1° graphisch	50·5 ± 0·3
$S_{298·1}$ von $Ba(NO_3)_2$.	51·1 ± 0·4

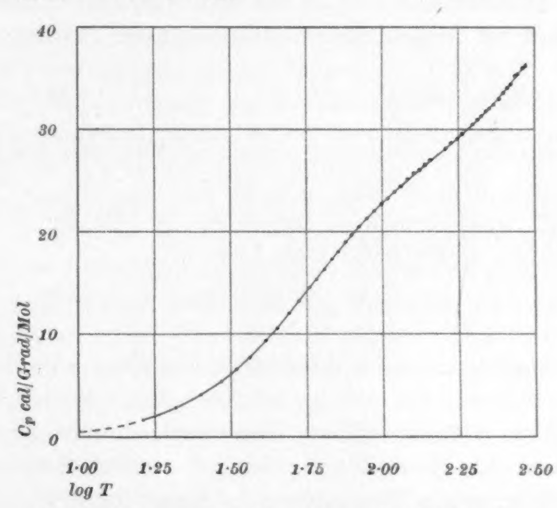


Fig. 2. C_p — log T. Darstellung für Bariumnitrat.

Die Entropie des Nitrations.

Die Summe der Entropien von Ba^{++} und $2NO_3^-$ in einer hypothetischen 1 mol. Lösung (Aktivität = 1) kann nun aus der Kenntnis der freien Energie ΔF^0 der Lösung und der Lösungswärme ΔH^0 (in einer unendlich verdünnten Lösung) des festen Bariumnitrats berechnet werden:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H - \Delta F^0}{T} = S_{Ba^{++}} + 2 S_{NO_3^-} - S_{Ba(NO_3)_2}.$$

Für den Aktivitätskoeffizienten γ des Bariumnitrats in 0·2 mol. Lösung geben RANDALL und SCOTT[1]) die Grösse 0·314 nach ihren Gefrierpunktsmessungen. Um die freie Lösungsenergie bei 25° C zu erhalten, müssen wir den Koeffizienten in der gesättigten 0·395 mol. Lösung wissen. Um die Werte der Aktivität für diese Konzentration zu berechnen, sind wir nach der von RANDALL und WHITE[2]) angegebenen Methode von den Dampfdruckmessungen von TAMMANN[3]) ausgegangen. Diese ergab $\gamma = 0{\cdot}264$ bei 0·395 mol., und hieraus

$$\Delta F^0_{298\cdot 1} = -RT \ln (\gamma m)^3 \cdot 4 = 3200 \pm 100 \text{ cal.}$$

Die Lösungswärme kann durch eine Extrapolation für die unendliche Verdünnung der durch STACKELBERG[4]) gegebenen Werte erhalten werden. Unser Wert für diese Extrapolation ist $\Delta H = 10\,200$ cal. Dieser bei 17° C ermittelte Wert ist wahrscheinlich nicht sehr von dem Wert bei 25° C verschieden. Hieraus folgt für die Auflösung:

$$Ba(NO_3)_2 = Ba^{++} + 2 NO_3^-; \quad \Delta S^0 = \frac{10\,200 - 3200}{298\cdot 1} = 23\cdot 5 \text{ cal/Grad.}$$

Wenn wir die experimentell erhaltene Entropie des festen Bariumnitrats mit der Entropie des Ba^{++}-Ions nach LATIMER und BUFFINGTON[5]) kombinieren, so berechnen wir für die Entropie des Nitrations in hypothetischer 1 mol. Lösung:

$$S_{NO_3^-} = \frac{\Delta S + S_{Ba(NO_3)_2} \cdot S_{Ba^{++}}}{2} = \frac{23\cdot 5 + 51\cdot 1 - 4}{2} = 35\cdot 3 \text{ cal/Grad/Mol.}$$

Die Genauigkeit dieses Wertes hängt vor allem von der Lösungswärme des Bariumnitrats und der relativen Entropie des Bariumions ab. Der erstere dieser Faktoren wird durch direkte Messung kontrolliert werden; als Kontrolle für den letzteren sind Messungen der spezifischen Wärme von Thallonitrat im Gang, um eine unabhängige Messung der Entropie des Nitrats aus diesem Salz zu ermöglichen.

Anwendung auf die thermodynamische Berechnung.

LEWIS und RANDALL[6]) geben für die freie Energie der Bildung des NO_3^- aus seinen Elementen $-26\,500$ cal an. Dieser Wert ist aus

[1]) R. RANDALL und G. M. SCOTT, J. Am. chem. Soc. **49**, 647. 1927. [2]) R. RANDALL und A. M. WHITE, J. Am. chem. Soc. **48**, 2514. 1926. [3]) TAMMANN, Mem. Acad. Pit. **35**, Nr. 9. 1887. [4]) ED. V. STACKELBERG, Z. physikal. Ch. **26**, 540. 1898. [5]) W. M. LATIMER und R. M. BUFFINGTON, J. Am. chem. Soc. **48**, 2297. 1926. [6]) G. N. LEWIS und R. RANDALL, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. McGraw-Hill Co., New York 1923.

experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten erhalten. Wir können nun diese freie Bildungsenergie ausschliesslich aus thermischen Daten berechnen. Die Wärme der Reaktion

$$^1/_2 N_2 + ^3/_2 O_2 + ^1/_2 H_2 = H^+ + NO_3^-$$

wurde von BERTHELOT und von THOMSON[1]) mit -48800 bzw. -49100 angegeben. Für die Entropie der Gase[2]) wollen wir anwenden $N_2 = 46$, $H_2 = 31$, $O_2 = 49{\cdot}1$ und für NO_3^- unseren Wert 35·3, bezogen auf $H^+ = 0$. Hieraus folgt:

$$\Delta F^0_{298\cdot1} = -48950 - 298{\cdot}1(-76{\cdot}8) = -26050 \text{ cal.}$$

Die Übereinstimmung ist sicherlich innerhalb der Genauigkeit, mit der die Wärme und die freie Energie der Reaktion bekannt sind, und in Anbetracht der Grösse des Entropiewechsels stellt diese Berechnung eine strenge Prüfung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik und der Genauigkeit unserer Entropiewerte dar.

Eine der wertvollsten Anwendungen der Daten für die Entropie des Nitrations ist die Berechnung der freien Lösungsenergie der Nitrate, d. h. für die Reaktion: festes Salz → hypothetischer 1 mol. Lösung. Infolge der leichten Löslichkeit der meisten Nitrate und der mit der Auswertung der Aktivitätskoeffizienten in konzentrierten Lösungen verbundenen Schwierigkeiten stellen die experimentellen Bestimmungen dieser freien Lösungsenergien ungewöhnlich schwierige Probleme dar. Hingegen ermöglicht die Kenntnis der Entropie eines Salzes und seiner Ionen diese Berechnung aus der Lösungswärme des Salzes in verdünnter Lösung, und das experimentelle Problem wird dadurch verhältnismässig einfach.

Ein Vergleich der Entropie des NO^- (38·3) mit der des CO_3^{--} (−14) zeigt den Einfluss der doppelten Ladung auf die Entropie der Hydratation, da die Entropie der beiden gasförmigen Ionen als nahezu gleich anzusehen ist. In einer früheren Veröffentlichung[3]) wurde gezeigt, dass die Entropie der Hydratation des einfachen Ions eine Funktion der Ladung e und des Radius r, nämlich $f\left(\frac{e^2}{r}\right)$ ist. Jedoch ist der Unterschied der Entropie zwischen Carbonat und Nitrat (ebenso zwischen Sulfat und Perchlorat) beträchtlich grösser als der

---

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1923. [2]) A. EUCKEN, Physikal. Z. **30**, 818. 1929. W. F. GIAUQUE und H. L. JOHNSTON, J. Am. chem. Soc. **51**, 2300. 1929. [3]) W. M. LATIMER und C. KASPER, J. Am. chem. Soc. **51**, 2293. 1929.

für die einfachen Ionen derselben Grösse, z. B. für Ba^{++} und K^{+} gefundene Unterschied. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass die Hydratation in beträchtlichem Mass auch die Schwingungsenergie des Ions beeinflusst. Es ist zu hoffen, dass weiteres Studium aller gewöhnlichen Sauerstoffionen genaueren Aufschluss über diese Frage geben wird.

Zusammenfassung.

Die spezifische Wärme des Bariumnitrats wurde von 15° bis 300° abs. bestimmt. Von diesen Werten berechnen wir die Entropie des Bariumnitrats bei 298·1° als 51·1 ± 0·4 cal/Grad und in Verbindung mit vorhandenen Daten die Entropie des Nitrations in hypothetischer 1 mol. Lösung als 35·3 cal/Grad/Mol, bezogen auf $H^{+} = O$.

Die ausschliesslich aus thermischen Daten berechnete freie Bildungsenergie des Nitrations ist – 26050 cal. Der von Lewis und Randall aus Gleichgewichtskonstanten erhaltene Wert ist – 26500 cal.

Der Einfluss der Hydratation auf die Schwingungsenergie des Nitrations wurde diskutiert.

Berkeley (California), Chem. Laborat. d. Universität v. Kalifornien.

Über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloselösungen.

Von

E. Berl und H. Umstätter.

(Aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 5. 30.)

Mit einem neuen Viscosimeter werden Zähigkeitsmessungen zwischen 20 und $48^1/_2$ ° C von Celluloselösungen ausgeführt. Die Zähigkeit ist abhängig vom Quadrate der Temperatur.

An Mineralölen und Fettsäuren wurde eine Gesetzmässigkeit beobachtet, wonach asymmetrische Moleküle geringere und symmetrische stärkere Temperaturabhängigkeit der Viscosität aufweisen. Es sollte diese Gesetzmässigkeit auch an Celluloselösungen untersucht werden, um etwaige Aussagen über den Solvatationszustand machen zu können.

Zur Messung wurde ein besonders hierzu geeignetes Viscosimeter (Fig. 1) verwendet. Es besteht im wesentlichen aus einer Kapillare von 0·03 cm Durchmesser und 25 cm Länge, an die oben und unten zwei Röhren von 0·2 cm Durchmesser und 20 cm Länge angeschmolzen sind. Das Ganze ist mit einem Glasmantel von 5 cm Durchmesser und 60 cm Länge umgeben, welcher an den Enden durch Metallkappen abgeschlossen ist. In die Kapillare wird mittels Überdruck die im Vorratsgefäss befindliche Lösung eingefüllt. Der Mantelraum ist mit verdünnter Natronlauge gefüllt. Die Heizung erfolgt durch direkten Anschluss an die 140-Volt-Gleichstromleitung. Man schaltet hierbei zweckmässig so, dass die untere Kappe Kathode wird, damit der aufsteigende Wasserstoff eine günstige Durchmischung der Flüssigkeit bewirkt. Die Flüssigkeit ist alsdann sehr weitgehend gleichmässig temperiert. Die Messung der Temperatur erfolgt durch ein Normalthermometer. Eine Fadenkorrektur ist überflüssig,



Fig. 1.

da das Thermometer ganz in der Flüssigkeit hängt. Die Durchflussmarken sind oben angebracht und stehen 45 bzw. 55 cm über dem unteren Kappenrand. Durch die grosse Länge der Apparatur tritt nachgewiesenermassen der TRAUBE-WHANG-Effekt nicht mehr in Erscheinung. Gemessen wird, der Reproduzierbarkeit halber, nur bei sinkender Temperatur. Da die Abkühlungsdauer etwa 2 Stunden beträgt, ist die Temperatur während einer Messung praktisch konstant (0·03° C Temperaturabfall in 10 Sekunden). Durch die lange Abkühlungsdauer ist eine Hysteresiserscheinung in der Viscositätskurve auch bei schlecht wärmeleitenden Stoffen nicht zu befürchten. Die kleine Flüssigkeitsoberfläche (0·03 cm²) verhindert, dass nennenswerte Mengen Lösungsmittel verdampfen und Konzentrationsänderungen während der Messung eintreten. Die REYNOLDS-Zahl 5 des Viscosimeters liegt so, dass eine Turbulenz bei den in Frage stehenden Flüssigkeiten nicht auftreten kann. Die Veränderung des spezifischen Gewichts und damit des hydrostatischen Druckes mit der Temperatur wurde berücksichtigt und alle Messungen dahingehend korrigiert.

In den folgenden Tabellen werden die Messungsergebnisse mitgeteilt.

Tabelle 1. Acetat I. 2%.

$d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8003$ in Aceton.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
47·2	2220	0·0328	30·5
45·6	2075	0·0356	28·0
43·6	1900	0·0386	25·9
41·4	1720	0·0405	24·7
39·5	1560	0·0438	22·8
37·1	1380	0·0470	21·3
35·2	1240	0·0502	19·9
33·4	1120	0·0522	19·2
30·9	955	0·0570	17·6
28·8	830	0·0615	16·3
27·9	780	0·0622	16·0
20·6	424	0·0823	12·15

Tabelle 2. Acetat II. 2%.

$d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8006$ in Aceton.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
48·4	2340	0·0191	52·3
46·6	2170	0·0201	49·7
44·5	1980	0·0211	47·4
41·8	1750	0·0227	44·1
40·6	1645	0·0236	42·3
38·7	1495	0·0249	40·2
36·6	1340	0·0269	37·2
34·6	1195	0·0276	36·3
33·3	1110	0·0280	35·7
31·4	987	0·0297	33·7
29·3	858	0·0318	31·4
27·5	757	0·0333	30·1
26·5	703	0·0348	28·8
25·5	650	0·0362	27·8

Tabelle 3. Acetat I. 3%.

$d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8046$ in Aceton.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
47·4	2250	0·0857	11·7
43·3	1880	0·0953	10·5
41·3	1710	0·1032	9·68
39·6	1570	0·1105	9·06
38·0	1442	0·1172	8·54
36·7	1345	0·1275	7·85
34·7	1205	0·1385	7·22
33·4	1115	0·1465	6·83
24·3	590	0·2060	4·86

Tabelle 4. Acetat II. 3%.

$d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8048$ in Aceton.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
46·3	2180	0·0452	22·2
44·2	1945	0·0503	19·9
42·3	1795	0·0551	18·2
40·6	1648	0·0588	17·0
38·3	1470	0·0673	14·9
36·6	1340	0·0723	13·8
34·2	1170	0·0792	12·6
32·6	1062	0·0847	11·8
30·7	942	0·0881	11·35
27·6	756	0·1012	9·89

Tabelle 5. Acetat III. 4%.

$d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8068$ in Aceton.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
46·9	2202	0·1802	5·55
45·1	2030	0·1980	5·05
42·8	1840	0·2150	4·65
40·7	1695	0·2350	4·26
38·5	1480	0·2540	3·94
36·2	1310	0·2800	3·57
34·0	1155	0·3080	3·27
32·6	1062	0·3243	3·08
30·5	932	0·3530	2·84
29·0	842	0·3770	2·65

Tabelle 6. Acetat III. 4%.

$d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8069$ in Aceton.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
48·0	2320	0·0853	11·7
46·6	2170	0·0914	10·95
44·4	1973	0·0983	10·17
42·3	1790	0·1049	9·54
39·8	1582	0·1147	8·73
37·5	1402	0·1233	8·12
34·4	1182	0·1382	7·24
32·5	1057	0·1475	6·77
28·0	784	0·1790	5·58
27·0	729	0·1860	5·37

Tabelle 7. Cellulosenitrat.

2%. $d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8040$.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
48·4	2390	0·0880	11·4
47·2	2220	0·0945	10·6
45·9	2110	0·0974	10·3
44·4	1970	0·1022	9·78
42·0	1765	0·1092	9·16
39·2	1535	0·1185	8·44
37·0	1370	0·1275	7·78
34·2	1170	0·1355	7·38
33·0	1090	0·1412	7·08
31·8	1010	0·1460	6·85
30·2	912	0·1527	6·55
28·8	829	0·1595	6·27
27.8	773	0·1622	6·16

Tabelle 8. Cellulosenitrat.

4%. $d\frac{15}{15} = 0{\cdot}8160$.

t in Grad C	t^2	Poise	$\frac{1}{\eta}$
45·4	2060	0·7350	1·36
39·7	1575	0·7920	1·26
37·8	1430	0·8620	1·16
34·6	1195	0·9430	1·06
33·4	1115	0·9720	1·03
32·2	1040	1·0150	0·995
29·8	889	1·090	0·918
28·9	835	1·110	0·902
28·2	802	1·142	0·877
27·4	750	1·172	0·854
26·8	718	1·178	0·849
26·4	687	1·189	0·833

Die Viscosität, als Funktion der Temperatur aufgetragen, würde Hyperbeln ergeben. Trägt man hingegen die Fluidität (reziproke Zähigkeit) als Ordinatenwerte in ein rechtwinkliges Koordinaten-

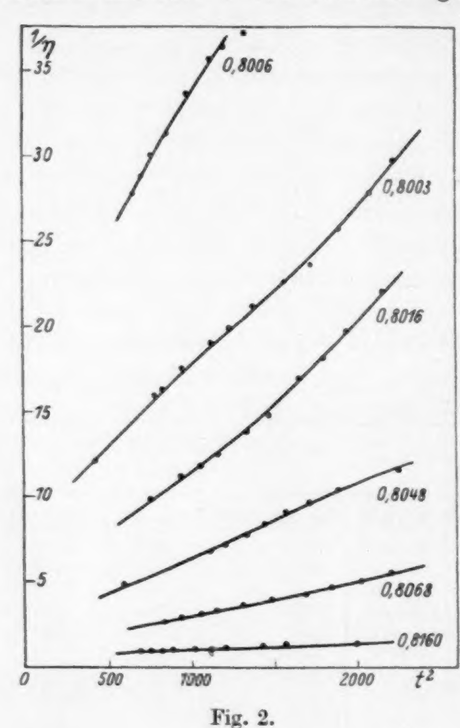


Fig. 2.

system, das Quadrat der Temperatur als Abszissenwerte ein, so erhält man annähernde Geraden (Fig. 2). Dieses Verhalten deutet auf eine Analogie zu Substanzen mit symmetrischen Molekülen (siehe auch Mark und Fikentscher, Koll. Z. 1929, S. 135).

Zusammenfassung.

1. Es wird ein elektrisch heizbares Viscosimeter für geringe Substanzmengen beschrieben.

2. Die Messung der Zähigkeit von Celluloselösungen ergibt eine Abhängigkeit vom Quadrat der Temperatur.

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. III: Physikalisch-chemische Methoden. Teil A, Heft 9. Lieferung 323. J. PLOTNIKOW, Photochemische Arbeitsmethoden im Dienste der Biologie. Mit 171 Figuren. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.) Brosch. M. 13.—.

Achema-Jahrbuch 1928/30. Herausgegeben von Dr. Dr.-Ing. E. h. MAX BUCHNER. (Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Seelze bei Hannover und Berlin 1930.) Kart. M. 10.—.

BILTZ, W., Ausführung qualitativer Analysen. 4. Aufl. XI und 157 Seiten mit 1 Tafel und 14 Figuren im Text. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Brosch. M. 8.50, geb. M. 9.60.

BILTZ, M. und BILTZ, W., Ausführung quantitativer Analysen. (S. Hirzel, Leipzig.) Geb. M. 20.—.

Bismuth, Circular of the Bureau of Standards, Nr. 382, 2. April 1930. (U. S. Department of Commerce, Bureau of Standards, Washington.) 10 Cents.

DOLCH, M., Betriebsmittelkunde für Chemiker. Mit 291 Figuren im Text. (Otto Spamer, Leipzig 1929.) Brosch. M. 18.—, geb. M. 20.—.

Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 10. G. HOFFMANN, Elektrostatik. W. O. SCHUMANN, Hochspannungstechnik. X und 576 Seiten mit 252 Figuren. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Brosch. M. 53.—, geb. M. 55.—.

Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 24, Teil 1. KIRCHNER, Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen. IX und 548 Seiten mit 207 Figuren. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Brosch. M. 53.—, geb. M. 55.—.

HOAG, J. BARTON, Electron Physics 1830/1930. (Chapman & Halls Centenary Year.) s 15.—.

Jahrbuch des Forschungsinstituts der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Bd. I. 1928/1929. (Julius Springer, Berlin 1930.)

JUDD, D. B., Reduction of Data on Mixture of Color Stimuli. Research Paper Nr. 163. (Reprint from Bureau of Standards, Journal of Research Vol. 4, April 1930.) 6 Cents.

KOPACZEWSKI, W., Traité de Biocolloidologie, Tom I, Fasc. I und II. (Gauthier-Villars & Cie., Paris.)

MEYERHOF, O., Die chemischen Vorgänge im Muskel und ihr Zusammenhang mit Arbeitsleistung und Wärmebildung. Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere, Bd. 22. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 28.—, geb. M. 29.80.

RIESENFELD, Anorganisch-chemisches Praktikum. 9. Aufl. (S. Hirzel, Leipzig 1930.) Geb. M. 9.—.

Röntgenographische Untersuchungen. Beiheft zur „Mikrochemie“. Bd. VIII, 2. (Emil Haim & Co., Wien 1930.) Brosch. M. 2.—.

ROSENTHAL, J., Das Jahrhundert der Strahlen. Ein gemeinverständlicher Überblick über das Wesen und die hohe Bedeutung der verschiedenen Strahlenarten. Vortrag, gehalten im Deutschen Museum zu München am 27. Mai 1929. Mit 13 Figuren. (Georg Thieme, Leipzig 1930.) Brosch. M. 2.50.

RÜDORFF, FR., Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Ausgabe B. 19. Aufl. Bearbeitet von H. PETZOLD. (H. W. MÜLLER, München 1930.) Geb. M. 5.30.

Safety in mines research board. Paper Nr. 58. T. ASHLEY, S. M. DIXON and M. A. HOGAN, Steel pit props. (Majesty's Stationery Office, London 1930.) 1 s net.

SCHAEFER, CL. und MATOSSI, F., Das ultrarote Spektrum. Struktur der Materie, Bd. 10. (Julius Springer, Berlin 1930.) Brosch. M. 28.—, geb. M. 29.80.

SMITH, T. B., Analytical Processes. (Edward Arnold & Co., London 1929.) 12 S. 6 d net.

SPIEGEL-ADOLF, M., Die Globuline. Mit 68 Figuren und 300 Tabellen. Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen, Bd. 4. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 33.—, geb. M. 35.—.

STUMPER, R., Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung. Mit 11 Figuren. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau. Neue Folge, Heft 3. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.) Brosch. M. 4.80.

The Technology Reports of the Tôhoku Imperial University, Sendai, Japan. Vol. 9, Nr. 2.

WITTIG, Stereochemie. X und 388 Seiten mit 127 Figuren. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Brosch. M. 23.—, geb. M. 25.—.

WOLESENSKY, E., Evolution of Hydrogen Sulphide from Vulcanized Rubber. Research Paper Nr. 162. (Reprint from Bureau of Standards, Journal of Research, Vol. 4, April 1930.) 5 Cents.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.